

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

**“FOTO-DEGRADAÇÃO DO CABELO: INFLUÊNCIA
DA PIGMENTAÇÃO DA FIBRA”**

TESE DE DOUTORADO

Ana Carolina Santos Nogueira

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Dezembro de 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNICAMP**

N689f	Nogueira, Ana Carolina Santos. Foto-degradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra / Ana Carolina Santos Nogueira. -- Campinas, SP: [s.n], 2008. Orientador: Inés Joeques. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Melanina. 2. Cabelo. 3. Radiação solar. 4. Cor. I. Joeques, Inés. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	--

Título em inglês: Photodegradation of human hair: influence of the fiber pigmentation

Palavras-chaves em inglês: Melanin, Human hair, Solar radiation, Color

Área de concentração: Físico-Química

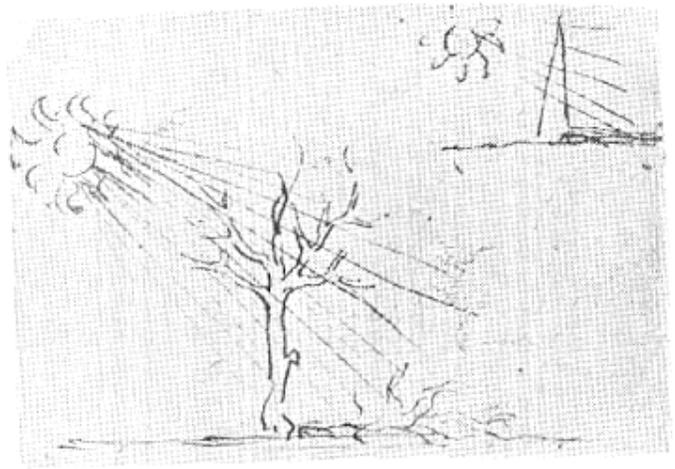
Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Inés Joeques (orientadora), Lelia Elina Dixelio (Universidade de Buenos Aires-INQUIMAE), Paulo Di Mascio (IQ-USP-SP), Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP), Paulo de Tarso Vieira e Rosa (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 12/12/2008

‘Alguns têm na vida um grande sonho e faltam a esse sonho. Outros não têm na vida nenhum sonho, e faltam a esse também’.

Fernando Pessoa



‘A vida bem preenchida torna-se longa’.

Leonardo Da Vinci

Dedico...

A toda a minha família, que, mesmo com a distância física, nunca deixou que eu me sentisse sozinha, em especial à minha mãe Madyl Martins, à minha irmã Ana Luiza Nogueira e à minha prima Martha Medeiros.

Aos meus amigos queridos que sempre me apoiaram e que me ajudaram a chegar até aqui.

A Deus, que ilumina e guia meus passos.

Agradeço...

A Inés Joekes, por toda a orientação profissional e pessoal, por toda a atenção dedicada, por sempre me apoiar e me ensinar o valor de um bom trabalho.

A Cognis Brasil Ltda., em especial ao Henrique Sales e ao Marco Carmini, pelo apoio e valorização.

A Profa. Lelia Dicelio, por me receber em Buenos Aires e por todo o conhecimento adquirido neste período.

Ao Prof. Marcelo Ganzarolli e a Gabriela, pela obtenção dos espectros de UV-VIS e por estarem sempre dispostos a ajudar.

A Nádia Segre, por estar sempre presente, pela amizade e pelas ajudas valiosas.

Ao Atílio Cardoso, pelo seu apoio sempre.

A Rita Wagner, pela ótima companhia em Princeton e por toda a troca de informações.

A Adriana Fregonesi, pela amizade e troca de informações.

A Iara Valentim, pelo exemplo de dedicação e disciplina.

A Chrislane Pires, pela ótima companhia sempre.

Aos amigos do laboratório, pelo aprendizado e por todos os momentos divertidos que passamos juntos: Carla Scanavez, Nelson Silkunas, Flávia Cassiola, Flávio Rodrigues, Cristiane Carnelos, Maria Alice Martins, Adelino Nakano, Clauber Bonalume, Willians Príncipe, Jonathan Bergamaschi.

As amigas: Sheyla, Vanessa, Tati e Kathe.

A Aline Dalmolin, por ser sempre prestativa.

Aos funcionários do IQ, pela atenção e disponibilidade em ajudar.

A Fapesp e ao CNPq pela bolsa e auxílio concedidos.

A todos que, mesmo não sendo citados, contribuíram de alguma forma para o sucesso deste trabalho, o meu muito obrigada!

Súmula Curricular

Formação Acadêmica / Titulação

Mestrado em Química, área de Físico-Química

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP

Título: “Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo”, 2003; *Orientadora:* Profa. Dra. Inés Joeques.

Graduação em Engenharia Química.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1999.

Atuação Profissional

03/2005 - Atual

Cognis Brasil Ltda. – Jacareí - SP

Engenheira Química de Desenvolvimento e Aplicação

Responsável pela área de Pesquisa & Desenvolvimento em HBO (Hair, Body and Oral Care) para o Mercosul. Atuação no desenvolvimento de formulações cosméticas, desenvolvimento e validação de metodologias para testes de eficácia de produtos.

03/2007 – 04/2008

Escola de Engenharia Mauá - Instituto Mauá de Tecnologia – São Caetano do Sul – SP

Responsável pela organização e por ministrar as aulas em três disciplinas no curso de pós-graduação Desenvolvimento de Produtos e Processos – Cosméticos.

01/2004

Secretaria Estadual de Saúde – Maceió - AL

Temporária

Participação no Projeto Estadual de Vigilância Sanitária de Alagoas (PROVIS), no Serviço de Controle de Medicamentos e Drogas – SCOMD.

03/2002 - 07/2002

Unicamp, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química.

Participação no Programa de Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Apoio a Docência, disciplina Físico-Química Experimental II (QF732).

09/1998 - 03/1999

Vitória Química – Valinhos – SP

Trainee (01 a 03/1999) e Estagiária (09 a 12/1998)

Atuação na área de Logística, sendo responsável pela análise da capacidade de produção e controle de estoque.

Idiomas

Fluente em inglês: *Certificate in Advanced English* (CAE) - Cambridge University.

Espanhol avançado.

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Nogueira, A. C. S.; Dicelio, L.; Richena, M.; Joekes, I., “Photo yellowing of human hair”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 88, 2-3, 119-125, 2007.
2. Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., “Hair melanin content and photodamage”, *Journal of Cosmetic Science*, 58, 4, 385 – 391, 2007.
3. Nogueira, A. C. S.; Dicelio, L.; Joekes, I. “About photo-damage of human hair”, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 5, 165-169, 2006.
4. Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., “Hair color changes and protein damage caused by ultraviolet radiation”, *Journal of Photochemistry and Photobiology: B-Biology*, 74, 2-3, 109-117, 2004.
5. Nogueira, A. C. S.; Scanavez, C. ; Carnelos, C. ; Gaspari, A. ; Joekes, I., “Hair color changes caused by dyeing and thermal treatments”, *Journal of Cosmetic Science*, 55, 5, 437-447, 2004.
6. Nogueira, A. C. S.; Nakano, A. K.; Joekes, I., “Impairment of hair mechanical properties by sun exposure and bleaching treatments”, *Journal of Cosmetic Science*, 55, 533-537, 2004.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. Nogueira, A. C. S.; Miwa, A., Siqueira J., Sales, H., “Surfactantes de origem vegetal: avaliação da eficácia de alquilpoliglicosídeo aniônico em aplicações cosméticas”, 22º Congresso Brasileiro de Cosmetologia, 2008, São Paulo. Anais do Congresso (CD-ROM).
2. Sales, H. J. S., Nogueira, A. C. S., Oliveira M., Pereira M., Pian V., Domingo M., “Nano dispersão de Dióxido de Titânio em formulações de filtros solares”, 22º Congresso Brasileiro de Cosmetologia, 2008, São Paulo. Anais do Congresso (CD-ROM).
3. Nogueira, A. C. S.; Sales, H.; Haake, H-M., “Performance of Cupuassu Products on Hair Care Applications”, 24nd International Federation of the Societies of Cosmetic Chemists (IFSCC) Congress, 2006, Osaka, Japão. Proceedings of the 24nd International Federation of the Societies of Cosmetic Chemists (IFSCC) Congress (CD-ROM).
4. Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., “Alterações na cor e nas propriedades mecânicas do cabelo causadas pela exposição solar”, XVII Congresso Latinoamericano e Ibérico de Químicos Cosméticos, 2005, Cusco, Peru. Anais do XVII Congresso Latinoamericano e Ibérico de Químicos Cosméticos (CD-ROM).
5. Nogueira, A. C. S.; Carnelos, C.; Joekes, I., “Efeitos do uso de chapa para alisamento e da exposição solar na degradação de proteínas do cabelo”, 19º Congresso Brasileiro de Cosmetologia, 2005, São Paulo. Anais do Congresso (CD-ROM).
6. Nogueira, A. C. S.; Scanavez, C.; Carnelos, C.; Gaspari, A.; Joekes, I. “Color changes induced by hair treatments”, 22nd International Federation of the Societies of Cosmetic Chemists (IFSCC) Congress, 2002, Edimburgo, Escócia. Proceedings (CD-ROM).
7. Wagner, R. C. C. ; Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., “Degradação de proteínas no cabelo tratado com lauril sulfato de sódio, água e fotooxidação”. 16º Congresso Brasileiro de Cosmetologia, 2002, São Paulo. Anais do Congresso (CD-ROM).
8. Nogueira, A. C. S.; Scanavez, C. ; Joekes, I., “Degradation of human hair caused by ultraviolet radiation: Measurement of protein loss and color changes”, XV Congresso

Latinoamericano e Ibérico de Químicos Cosméticos, 2001, Buenos Aires. Libro de Trabajos, p. 485-490.

Resumos publicados em anais de congressos

1. Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., “Hair Melanin Photoprotection: New findings based on the study of gray hair”, 15th International Hair-Science Symposium, 2007, Kloster Banz, Alemanha.
2. Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., “Hair melanin content and photo-damage”, 2nd Conference on Applied Hair Science, 2006, Princeton – EUA. Trabalho completo publicado no ‘Journal of Cosmetic Science’.
3. Nogueira, A. C. S., L. E. Dicelio, I. Joekes, “Foto-danificación de los cabellos humanos”, Libro de Resúmenes, XXXIII Reunión Anual de Químicos Cosméticos Argentinos (RAQCA), Cariló - prov. de Buenos Aires, 2006
4. Joekes, I. ; Colomera, K. M. ; Wagner, R. C. C. ; Nogueira, A. C. S., “Effect of ultraviolet radiation on hair properties” XX IUPAC Symposium on Photochemistry, 2004, Granada. Book of Abstracts of the XX IUPAC Symposium on Photochemistry, p. 360.
5. Nogueira, A. C. S.; Nakano, A. K.; Joekes, I., “Impairment of hair mechanical properties by sun exposure and bleaching treatments”, 1st Conference on Applied Hair Science, 2004, Princeton, EUA. Trabalho completo publicado no ‘Journal of Cosmetic Science’.

Textos em Jornais de Notícias/Revistas

1. Cabelo lindo a custo zero, Revista Boa Forma – número 249, Fevereiro 2008
2. Fio por fio, Revista Fapesp – número 137, Julho 2007
3. Ciência - Fazendo a cabeça. Revista Recreio, novembro, p. 12 - 14, Novembro 2003.
4. Sol é nocivo a todo tipo de cabelo, revela estudo. Jornal da Unicamp, ed. 212, maio, p. 8 - 8, Maio 2003.

Trabalhos Técnicos

1. Nogueira, A. C. S., Avaliação dos efeitos de xampu e condicionador nas propriedades mecânicas do cabelo, 2004.
2. Nogueira, A. C. S.; Fregonesi, A. A., Avaliação do efeito hidratante de batons. 2004.
3. Nogueira, A. C. S.; Cassiola, F.; Valentim, I. B.; Carnelos, C.; Joekes, I., Caracterização de batons. 2002.
4. Nogueira, A. C. S.; Valentim, I. B.; Joekes, I., Quantificação da perda protéica do cabelo causada por escovação. 2002.
5. Nogueira, A. C. S., Desenvolvimento de metodologia para testes de foto-degradação de cabelo, 2002.
6. Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., Ensaios de reflectância difusa em fios de sutura de catgut, 2002.
7. Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., Relação entre a coloração e o teor de cocaína em amostras apreendidas, 2001.
8. Nogueira, A. C. S.; Joekes, I., Avaliação da eficácia de um protetor solar para cabelo, 2000.
9. Nogueira, A. C. S.; Scanavez, C. ; Fregonesi, A. A. ; Joekes, I., Avaliação da eficácia de formulações cosméticas na prevenção de alteração de cor do cabelo causada por exposição solar, 2000.

Foto-degradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra

Tese de Doutorado de Ana Carolina Santos Nogueira

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C. P. 6154, Campinas-SP, Brasil, CEP 13084-971

RESUMO

A exposição solar causa diversos danos ao cabelo, sendo a mudança na cor um dos mais perceptíveis. Apesar do interesse em soluções para proteção da cor do cabelo, questiona-se ainda na literatura a sensibilidade de diferentes cabelos à foto-oxidação, danos causados pelas faixas de comprimentos de onda e o desempenho da melanina como uma proteção natural à fibra.

Neste trabalho cabelos branco, preto, castanho-escuro, loiro e ruivo, melanina *Sepia officinalis* (eumelanina), bem como os aminoácidos tirosina e triptofano, foram expostos às radiações de lâmpada de vapor de mercúrio (filtrando-se ou não a radiação UVB) por até 2600 h, de arco-xenônio por até 300 h e à radiação IV por até 600 h. Na lâmpada de vapor de mercúrio, a exposição ocorreu a $T=30^{\circ}\text{C}$ e 50% de UR e na lâmpada de arco-xenônio a $T=50^{\circ}\text{C}$ e 50% de UR.

Através de medidas de espectrofotometria de reflectância difusa, obtiveram-se, na ausência de radiação UVB, valores do parâmetro $DE^*=20,0$ e $DE^*=10,0$ para os cabelos loiro e branco, respectivamente. Para a mesma dose de radiação (630 MJ/m^2), foram obtidos valores em torno de 3,0 para os cabelos castanho-escuro e preto. Contrariamente ao que é relatado na literatura, o cabelo branco ficou significativamente menos amarelo ($Db^*=-8,0$) após ambas as condições de exposição na lâmpada de vapor de mercúrio. O cabelo loiro ficou menos amarelo ($Db^*=-3,0$) na ausência da radiação UVB e mais amarelo ($Db^*=2,0$) com radiação UVB. Os cabelos castanho escuro e preto ficaram mais vermelhos ($Da^*=2,0$) e mais amarelos ($Db^*=3,0$) após qualquer condição de exposição. O cabelo ruivo foi exposto a uma dose de radiação acumulada de até 150 MJ/m^2 , sendo obtidos, na ausência de radiação UVB, valores de $DE^*=5,0$. O mesmo ficou mais amarelo ($Db^*=3,0$) e não foi observada tendência de mudança no parâmetro Da^* , após qualquer condição de exposição. Observou-se que o amarelecimento do cabelo branco é causado pela radiação IV ($Db^*=2,0$). Esta mesma radiação não alterou a cor dos cabelos pigmentados. Os valores de absorvância de soluções de melanina, obtidos por espectroscopia no UV-VIS, mudaram significativamente após foto-exposição e foi possível correlacioná-los com a mudança de cor ocorrida no cabelo. Não foi possível, entretanto, obter uma correlação da alteração no triptofano com o amarelecimento do cabelo branco. Nos ensaios de resistência mecânica se observou, após foto-exposição (radiação UVB inclusa), redução na força máxima de 50%, 25%, 25% e 29% e redução no alongamento máximo de 20%, 15%, 14% e 9% para os cabelos branco, loiro, castanho-escuro e preto, respectivamente.

Através dos resultados obtidos, correlacionou-se a mudança de cor com alterações em diferentes estruturas do cabelo, concluindo-se que a luminosidade, o amarelecimento e o avermelhamento estão relacionados primeiramente com a quantidade de melanina degradada, alterações nas proteínas e na melanina, respectivamente. Os ensaios de resistência mecânica mostraram que a ausência de melanina causa reduções bastante significativas na resistência do fio. Entretanto, a presença de uma quantidade muito maior de melanina no cabelo não o torna significativamente mais resistente à quebra.

Photodegradation of human hair: influence of the fiber pigmentation

PhD Thesis of Ana Carolina Santos Nogueira

Adviser: Prof. Dr. Inés Joekes

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

C. P. 6154, Campinas-SP, Brazil, CEP 13084-971

ABSTRACT

Solar exposure causes hair damages. Changes on hair color are particularly noticeable. Although it is of general interest to find solutions for hair color protection, questions as the sensibility of different hair types to photo-oxidation, damages caused by the different wavelengths, and the efficacy of melanin as a natural hair color protector, are still open today.

In this work, white, black, dark-brown, blond and red hairs, *Sepia officinalis* melanin, as well as the amino acids tyrosine and tryptophan were exposed to the radiations of a mercury vapor lamp (filtering or not UVB radiation) for up to 2600 h, of an arc-xenon lamp for up to 300 h and to IV radiation for up to 600 h. The temperature and relative humidity measured were $T=30^{\circ}\text{C}$ and 50% RH and $T=50^{\circ}\text{C}$ and 50% RH, for the mercury and xenon lamps, respectively.

Using diffuse reflectance spectrophotometry, DE^* values of 20.0 and 10.0 were obtained for blond and white hair, respectively, both hair irradiated in the absence of UVB radiation (accumulated irradiation dose = 630 MJ/m^2). Under the same conditions values of DE^* around 3.0 for the black and dark-brown hairs were obtained. Opposite to what is commonly found in literature, the white hair turned significantly less yellow ($Db^* = -8.0$) after exposure to the mercury vapor lamp. The blond hair turned less yellow ($Db^* = -3.0$) in the absence of UVB radiation and yellower ($Db^* = 2.0$) when this radiation was included on the system. The dark-brown and black hairs turned redder ($Da^* = 2.0$) and yellower ($Db^* = 3.0$) after any exposure condition. The red hair was exposed to an irradiation dose up to 150 MJ/m^2 . In the absence of UVB radiation, values of DE^* around 5.0 were obtained. This hair turned yellower ($Db^* = 3.0$) and no significant changes were observed on the Da^* parameter, after any exposure condition. It was observed that the yellowness of white hair is caused by IV radiation ($Db^* = 2.0$). This radiation did not alter the color of the pigmented hairs. The absorbance values of melanin solutions, obtained by UV-VIS spectroscopy, changed significantly after photo-oxidation and it was possible to correlate with the hair color changes. On the other hand, it was not possible to correlate changes in tryptophan solutions with the yellowness of white hair. The mechanical resistance experiments, after photo-oxidation with UVB radiation included, showed a reduction on break strength of 50%, 25%, 25% and 29% and a reduction on breaking elongation of 20%, 15%, 14% and 9% for white, blond, dark-brown and black hairs, respectively.

From the results obtained it is possible to correlate hair color changes with the different hair pigmentation, concluding that the luminosity, the yellowness and the redness are linked mainly with the amount of melanin degraded, proteins and melanin damages, respectively. The results of mechanical resistance showed that the absence of melanin on hair causes significant decrease on the fiber resistance. On the other hand, a greater amount of melanin on hair content (e.g., dark-brown x blond hair) does not produce significant differences on its mechanical resistance.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática do comprimento de onda.	1
Figura 2: Espectro eletromagnético.	2
Figura 3: Atenuação da radiação solar causada pela atmosfera terrestre ⁴	4
Figura 4: Processo para obtenção dos valores tristimulos CIE (X, Y, Z), sendo: P a potência relativa do iluminante, R a reflectância do objeto, x, y e z as funções padrão obtidas para o observador (resposta visual de cor normal para o vermelho, verde e azul) ¹⁶	6
Figura 5: Coordenadas do espaço de cor L*, a*, b* do sistema CIELAB de cores oponentes onde L* é a coordenada de luminosidade, a* é a coordenada vermelho-verde e b* é a coordenada amarelo-azul.	7
Figura 6: Espectros de reflectância obtidos para cabelos virgens com diferentes pigmentações. De cima para baixo: branco, loiro, ruivo, castanho-escuro e preto.	7
Figura 7: Esquema proposto para a formação das melaninas ⁹¹	11
Figura 8: Algumas subunidades da estrutura da melanina ²⁰	12
Figura 9: Mecanismo proposto para a foto-degradação da eumelanina ⁴⁵	12
Figura 10: Representação esquemática do folículo capilar (www.keratin.com).	13
Figura 11: Representação esquemática da estrutura morfológica do cabelo em comparação com micrografia eletrônica de varredura de uma criofatura longitudinal.	14
Figura 12. Espectros de emissão das lâmpadas de mercúrio e de xenônio utilizadas durante o tratamento foto-oxidativo. A intensidade da lâmpada de vapor de mercúrio foi multiplicada por 10 ⁵	24
Figura 13: Diferença de cor total (DE*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).	32
Figura 14: Diferença de cor total (DE*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de arco-xenônio (400 W).	32
Figura 15: Diferença de luminosidade (DL*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).	33
Figura 16: Diferença de luminosidade (DL*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de arco-xenônio (400 W).	34
Figura 17: Diferença de cor no parâmetro vermelho-verde (Da*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).	34
Figura 18: Diferença de cor no parâmetro vermelho-verde (Da*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de arco-xenônio (400 W).	35
Figura 19: Diferença de cor no parâmetro amarelo-azul (Db*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).	36
Figura 20: Diferença de cor no parâmetro amarelo-azul (Db*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de arco-xenônio (400 W).	36
Figura 21: Parâmetro de amarelecimento (b*) do cabelo branco após exposição às radiações ultravioleta e visível (radiação infravermelha foi filtrada) de uma lâmpada de arco-xenônio 400W.	37
Figura 22: Parâmetro de amarelecimento (b*) do cabelo branco após exposição ao calor (radiação infravermelha) de uma estufa a 50 ± 5 °C. De cima para baixo: cabelo comum, cabelo padrão.	37

Figura 23: Diferença de cor total (DE*) obtida para a melanina <i>Sepia officinalis</i> após sucessivos tempos de exposição à estufa (50°C).	39
Figura 24: Diferença de cor total (DE*) obtida para a melanina <i>Sepia officinalis</i> após sucessivos tempos de exposição à lâmpada de arco-xenônio.	39
Figura 25: Diferença de luminosidade (DL*) obtida para a melanina <i>Sepia officinalis</i> após sucessivos tempos de exposição à estufa (50°C).	40
Figura 26: Diferença de luminosidade (DL*) obtida para a melanina <i>Sepia officinalis</i> após sucessivos tempos de exposição à lâmpada de arco-xenônio.	40
Figura 27: Diferença no parâmetro vermelho-verde (Da*) obtida para a melanina <i>Sepia officinalis</i> após sucessivos tempos de exposição à estufa (50°C).	41
Figura 28: Diferença no parâmetro vermelho-verde (Da*) obtida para a melanina <i>Sepia officinalis</i> após sucessivos tempos de exposição à lâmpada de arco-xenônio.	41
Figura 29: Diferença no parâmetro amarelo-azul (Db*) obtida para a melanina <i>Sepia officinalis</i> após sucessivos tempos de exposição à estufa (50°C).	42
Figura 30: Diferença no parâmetro amarelo-azul (Db*) obtida para a melanina <i>Sepia officinalis</i> após sucessivos tempos de exposição à lâmpada de arco-xenônio.	42
Figura 31: Valores do parâmetro de diferença de cor total (DE*), para os cabelos loiro, castanho-escuro e ruivo, expostos às radiações (UV+VIS+IV) ou (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W. Valores de referência interna: Loiro UV: L*=50,0; a*=6,5; b*=19,5; Loiro UVA: L*=50,3; a*=6,4; b*=20,5; Castanho escuro UV: L*=21,9; a*=3,8; b*=3,4; Castanho escuro UVA: L*=22,4; a*=3,3; b*=3,6, Ruivo UV: L*=30,6, a*=9,4, b*=14,1, Ruivo UVA: L*=30,1, a*=9,2, b*=14,0.	43
Figura 32: Valores do parâmetro de diferença de luminosidade DL* para os cabelos loiro, castanho-escuro e ruivo, expostos às radiações (UV+VIS+IV) ou (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.	44
Figura 33: Valores do parâmetro de diferença de cor vermelho-verde (Da*), para os cabelos loiro, castanho-escuro e ruivo, expostos às radiações (UV+VIS+IV) ou (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.	45
Figura 34: Valores do parâmetro de diferença de cor amarelo-azul (Db*), para os cabelos loiro, castanho-escuro e ruivo, expostos às radiações (UV+VIS+IV) ou (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.	46
Figura 35: Espectros de fluorescência obtidos para diferentes cabelos virgens, soluções de melanina e de triptofano. De cima para baixo: cabelos castanho-escuro, ruivo, loiro e branco, solução de melanina em NaOH 2M, solução de triptofano em NaOH 2M e solução de triptofano em água.	49
Figura 36: Espectros de fluorescência para diferentes cabelos oxidados com peróxido de hidrogênio por 24 h. De cima para baixo: branco, loiro, ruivo e castanho-escuro.	49
Figura 37: Espectros de fluorescência do cabelo branco irradiado com a lâmpada de vapor de mercúrio ou de arco-xenônio. De cima para baixo: cabelo virgem, (UV + VIS + IV) lâmpada de arco-xenônio, (UVA+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio, e (UV+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio.	50
Figura 38: Medidas de formação do composto 2-hydroxitereftalato (HTA) obtidas para a melanina <i>Sepia officinalis</i> . λ emissão = 337 nm.	51
Figura 39: Medidas de formação do composto 2-hydroxitereftalato (HTA) obtidas para o cabelo preto.	51
Figura 40: Medidas de absorvância da melanina controle e exposta à radiação infravermelha da estufa em diferentes tempos.	53

Figura 41: Medidas de absorvância da melanina não-irradiada (controle) e irradiada com lâmpada de arco-xenônio em diferentes tempos.....	53
Figura 42: Medidas de absorvância do triptofano não-irradiado (controle) e irradiado com lâmpada de arco-xenônio em diferentes tempos.....	54
Figura 43: Medidas de absorvância do triptofano controle e exposto à radiação IV em diferentes tempos.	55
Figura 44: Medidas de absorvância da tirosina controle e exposta à lâmpada de arco-xenônio em diferentes tempos.	56
Figura 45: Medidas de absorvância da tirosina controle e exposta à radiação IV em diferentes tempos.	57
Figura 46: Medidas de absorvância de soluções do cabelo preto exposto a diferentes tratamentos. Soluções 0,1 % (m/m).	59
Figura 47: Medidas de absorvância de soluções do cabelo branco exposto a diferentes tratamentos. Soluções 0,1% (m/m).	59
Figura 48: Medidas de absorvância de soluções do cabelo branco exposto à lâmpada de vapor de mercúrio por 2676 h e armazenado por três anos. Soluções 1,0% (m/m).	60
Figura 49: Medidas de absorvância de soluções do cabelo branco exposto ao sol por 60 h e armazenado por 3 anos.	60
Figura 50: Valores de tensão na força máxima para o cabelo grisalho comum exposto à uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante 896 e 1344 h. C_{br} (controle branco), P_{br} (controle preto), UV_{br} e UV_b (branco exposto às radiações UV+VIS+IV), UV_{pr} e UV_p (preto exposto às radiações UV+VIS+IV), UVA_{br} e UVA_b (branco exposto às radiações UVA+VIS+IV), UVA_{pr} e UVA_p (preto exposto às radiações UVA+VIS+IV).....	62
Figura 51: Valores de alongamento máximo para o cabelo grisalho comum exposto a uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante 896 e 1344 h. C_{br} (controle branco), P_{br} (controle preto), UV_{br} e UV_b (branco exposto às radiações UV+VIS+IV), UV_{pr} e UV_p (preto exposto às radiações UV+VIS+IV), UVA_{br} e UVA_b (branco exposto às radiações UVA+VIS+IV), UVA_{pr} e UVA_p (preto exposto às radiações UVA+VIS+IV).....	63
Figura 52: Valores de tensão de ruptura para o cabelo castanho escuro exposto às radiações (UV+VIS+IV) e (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante sucessivos tempos.	63
Figura 53: Valores de tensão de ruptura para o cabelo loiro exposto às radiações (UV+VIS+IV) e (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante sucessivos tempos.	64
Figura 54: Valores de alongamento máximo para o cabelo castanho escuro exposto às radiações (UV+VIS+IV) e (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante sucessivos tempos.	64
Figura 55: Valores de alongamento máximo para o cabelo loiro exposto às radiações (UV+VIS+IV) e (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante sucessivos tempos.	65
Figura 56: Espectros de Infravermelho para a melanina controle e exposta à estufa por sucessivos tempos.	66
Figura 57: Espectros de Infravermelho para a melanina controle e irradiada com lâmpada de arco-xenônio por sucessivos tempos.....	66
Figura 58: Espectros de reflectância obtidos para os diferentes cabelos não-irradiados. De cima para baixo: (B) branco, (L) loiro, (R) ruivo, (CE) castanho escuro e (P) preto.	77

Figura 59: Espectros de reflectância obtidos para os diferentes cabelos irradiados com lâmpada de vapor de mercúrio (UV+VIS+IV). De cima para baixo: (B) branco (2676 h), (L) loiro (2240 h), (R) ruivo (520 h), (CE) castanho escuro (2240 h) e (P) preto (2676 h).	78
Figura 60: Espectros de reflectância obtidos para o cabelo branco logo após irradiação: (UVA+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio 2676 h, (UV+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio 2676 h, (UV+VIS+IV xenônio) lâmpada de arco-xenônio 295 h, (C) mecha não irradiada.	79
Figura 61: Espectros de reflectância obtidos para o cabelo branco armazenado por 3 anos após irradiação: (UVA+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio 2676 h, (UV+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio 2676 h, (UV+VIS+IV xenônio) lâmpada de arco-xenônio 295 h, (C) mecha não irradiada.	80
Figura 62: Espectros de reflectância difusa para a ‘melanina’ dos diferentes cabelos (amostras não-irradiadas): (B) cabelo branco, (L) loiro, (R) ruivo, (CE) castanho-escuro e (P) preto.	82
Figura 63: Espectros de reflectância difusa para a ‘melanina’ dos diferentes cabelos irradiados com lâmpada de vapor de mercúrio (UV+VIS+IV): (B) branco 2676 h, (L) loiro 2240 h, (CE) castanho-escuro 2240 h, (P) preto 2676 h.	82
Figura 64: Espectros de reflectância difusa para a melanina <i>Sepia officinalis</i> antes (em verde) e após exposição à lâmpada de arco-xenônio por 563 h (em azul).	83
Figura 65: Gráficos de força x alongamento máximo obtidos para o cabelo branco controle e irradiados por 1792 h. De cima para baixo: controle, exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (radiação total), exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (sem radiação UVB).	87
Figura 66: Gráficos de força x alongamento máximo obtidos para o cabelo loiro controle e irradiados por 1792 h. De cima para baixo: controle, exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (radiação total), exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (sem radiação UVB).	88
Figura 67: Gráficos de força x alongamento máximo obtidos para o cabelo castanho-escuro controle e irradiados por 1792 h. De cima para baixo: controle, exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (radiação total), exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (sem radiação UVB).	89
Figura 68: Gráficos de força x alongamento máximo obtidos para o cabelo preto controle e irradiados por 1792 h. De cima para baixo: controle, exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (radiação total), exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (sem radiação UVB).	90
Figura 69: Foto-micrografias da secção transversal do cabelo branco não-irradiado, utilizada para medidas de cor. Fios brancos do cabelo grisalho de uma mulher com cerca de 50 anos.	91
Figura 70: Foto-micrografias da secção transversal do cabelo branco não-irradiado, utilizada para medidas de cor. Fios brancos do cabelo grisalho de uma mulher com 87 anos.	91
Figura 71: Foto-micrografias da secção transversal do cabelo branco oxidado com peróxido de hidrogênio, utilizada para medidas de cor. Fios brancos do cabelo grisalho de uma mulher com 87 anos.	92
Figura 72: Foto-micrografias da secção transversal do cabelo branco colocado em estufa por 150 h, utilizada para medidas de cor. Fios brancos do cabelo grisalho de uma mulher com 87 anos.	92
Figura 73: Vista superior do sistema de irradiação utilizado neste trabalho.	93
Figura 74: Vista lateral do sistema de irradiação utilizado neste trabalho.	93

Lista de Tabelas

Tabela I: Composição média dos aminoácidos do cabelo e da cutícula ⁹¹ . *Não foram encontrados dados de quantidade do aminoácido triptofano apenas na região da cutícula. .	15
Tabela II: Valores de intensidade de radiação das lâmpadas de mercúrio, de xenônio e do sol para diferentes faixas de comprimento de onda.	24
Tabela III: Diferença no parâmetro de cor amarelo-azul (Db*) dos cabelos branco, loiro, ruivo e castanho-escuro após 150 h de exposição ao calor (radiação infravermelha) de uma estufa a $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$	38
Tabela IV: Alterações de cor para os cabelos branco, loiro, castanho-escuro e ruivo após oxidação química com peróxido de hidrogênio por 24h. Mecha única e quintuplicata de medida.	47
Tabela V: Valores dos parâmetros de cor obtidos para o cabelo branco após diferentes tratamentos.	68
Tabela VI: Parâmetros de cor medidos para diferentes cabelos brancos virgens.	70
Tabela VII: Parâmetros de cor medidos para diferentes cabelos após irradiação.	76

Lista de abreviaturas

a*	Coordenada de cor vermelho-verde
b*	Coordenada de cor amarelo-azul
Da*	Diferença de cor na coordenada vermelho-verde
Db*	Diferença de cor na coordenada amarelo-azul
DE*	Diferença de cor total
DL*	Diferença de luminosidade
IV	Infravermelho
L*	Coordenada de luminosidade
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
UR	Umidade Relativa
VIS	Visível
λ	Comprimento de onda

ÍNDICE

1	Introdução	1
1.1	ESPECTRO SOLAR, LUZ E COR	1
1.2	A QUANTIFICAÇÃO DA COR	4
1.3	A COR DO CABELO: MELANINAS	7
1.4	ESTRUTURA MORFOLÓGICA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CABELO	12
1.5	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO NO CABELO.....	15
1.6	PROTEÇÃO SOLAR PARA CABELO	18
2	Objetivos.....	20
3	Materiais e Métodos.....	21
3.1	CABELOS E MELANINA	21
3.2	PRÉ-TRATAMENTO DO CABELO	21
3.3	FOTO-OXIDAÇÃO DO CABELO.....	22
3.4	OXIDAÇÃO QUÍMICA DO CABELO	25
3.5	PREPARO DAS AMOSTRAS DE MELANINA PARA MEDIDAS DE COR	25
3.6	MEDIDAS DE COR NO CABELO E NA MELANINA	26
3.7	MEDIDAS DE COR EM DIFERENTES REGIÕES DO CÓRTEX.....	27
3.8	MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA.....	28
3.9	MEDIDAS DE RADICAIS LIVRES.....	29
3.10	ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS	29
3.11	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV).....	29
3.12	MEDIDAS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS	30
4	Resultados	31
4.1	MUDANÇAS DE COR NOS FIOS BRANCOS E PRETOS DO CABELO GRISALHO.....	31
4.2	MUDANÇA DE COR DA MELANINA <i>SEPIA OFFICINALIS</i> (EUMELANINA)	38
4.3	MUDANÇAS DE COR EM CABELOS PADRÃO PIGMENTADOS	42
4.4	MUDANÇA DE COR NOS CABELOS APÓS OXIDAÇÃO QUÍMICA	46
4.5	MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA.....	48
4.6	MEDIDAS DE RADICAIS LIVRES.....	50
4.7	MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA DA MELANINA E DOS AMINOÁCIDOS.....	51

4.8	MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA DE CABELOS.....	57
4.9	MEDIDAS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS APÓS FOTO-OXIDAÇÃO	61
4.10	MUDANÇAS ESTRUTURAIS NO CABELO POR ESPECTROSCOPIA IV	65
5	Discussão	67
5.1	SOBRE O CABELO BRANCO FICAR MENOS AMARELO APÓS IRRADIAÇÃO.	67
5.2	SOBRE OS CROMÓFOROS DO CABELO BRANCO	71
5.3	QUAL É A INFLUÊNCIA DA COR DO CABELO NA SUA FOTO-DEGRADAÇÃO?	73
5.4	POR QUE MELANINA DE SEPIA NÃO REPRODUZ A MELANINA DO CABELO?	80
6	Conclusões	85
7	Anexos	87
7.1	GRÁFICOS FORÇA X DEFORMAÇÃO.....	87
7.2	FOTO-MICROGRAFIAS OBTIDAS PARA O CABELO BRANCO	91
7.3	SISTEMA DE IRRADIAÇÃO COM LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO	93
8	Referências.....	94

1 Introdução

1.1 Espectro Solar, Luz e Cor

A luz é definida como uma onda eletromagnética, ou seja, possui um componente elétrico e outro magnético, cada um descrito por um vetor. Todo movimento oscilatório possui um comprimento de onda, que é a distância entre dois máximos de onda, conforme mostra a Figura 1.

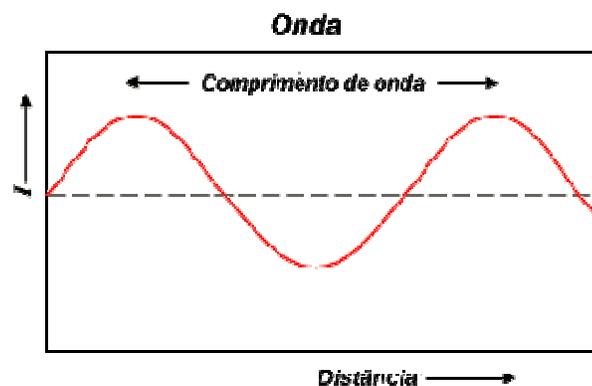


Figura 1: Representação esquemática do comprimento de onda.

Desta forma, a luz é considerada uma onda de comprimento λ , que se relaciona com as outras propriedades das ondas através da Equação 1,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

Onde E é a energia (J), h é a constante de Planck ($6,6 \times 10^{-34}$ Js), c é a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m/s) e λ é o comprimento de onda (nm)¹. Esta equação mostra que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Desta forma, quanto maior o valor de λ , menor é a energia da onda eletromagnética. As ondas eletromagnéticas, dependendo da sua energia, possuem características diferentes, principalmente no que se refere a sua interação com a matéria, sendo utilizadas para diversos fins, tais como emissão de raios x, microondas, ondas de rádio e TV².

O espectro eletromagnético, ilustrado na Figura 2, é a distribuição da intensidade da radiação eletromagnética com relação ao seu comprimento de onda ou frequência. Nossos olhos conseguem detectar apenas uma pequena parte do mesmo, chamado de ‘espectro visível’. A percepção de diferentes comprimentos de onda nesta região do espectro é o que definimos como cor.

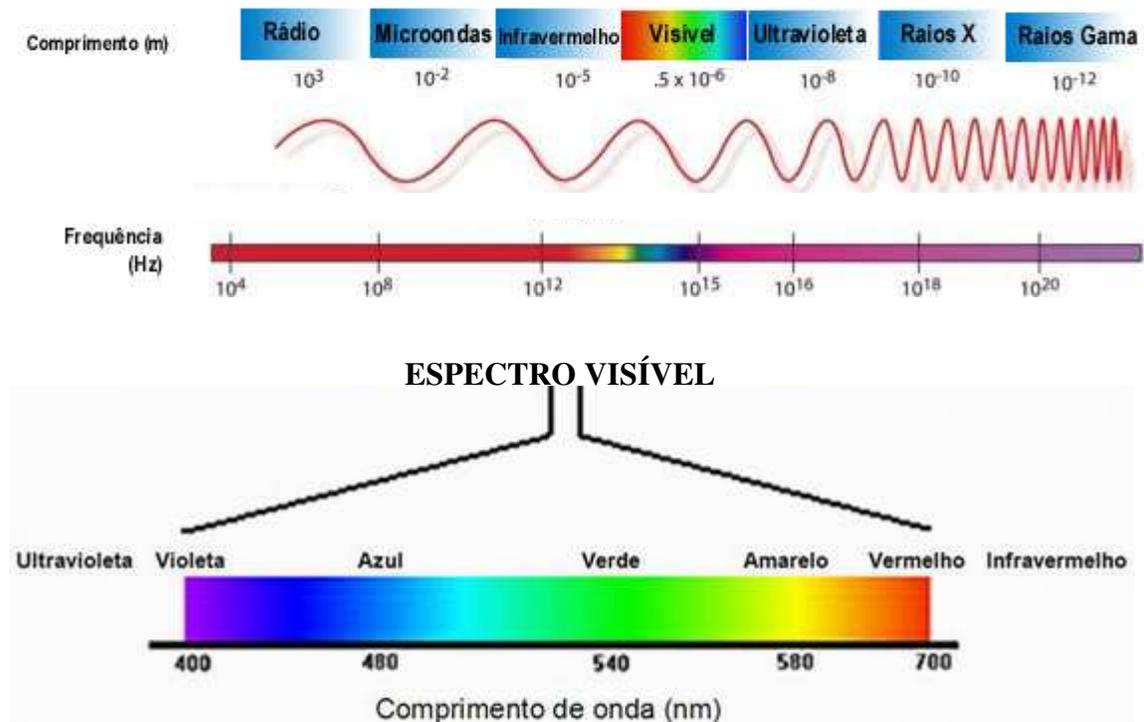


Figura 2: Espectro eletromagnético.

O menor comprimento de onda que conseguimos detectar corresponde à cor violeta, próximo a 400 nm. O maior comprimento de onda percebido é a cor vermelha, próximo a 700 nm. Entre estes dois limites, as outras cores do espectro ocorrem na seqüência de vermelho para laranja, amarelo, verde, azul, índigo e violeta³. Comprimentos de onda entre 100 a 400 nm, não percebidos pelo nosso olho, compreendem a radiação ultravioleta (UV), podendo ser classificada, segundo a Comissão Internacional de Iluminação (CIE), em três regiões - UVA (315 - 400 nm), UVB (280 - 315 nm) e UVC (100 - 280 nm)⁴. Radiações com comprimento de onda maiores que 700 nm são chamadas de radiação infravermelha, ou ‘radiação

térmica', e detectamos a mesma como sensação de calor na pele.

A camada de ozônio impede que quase toda a radiação UV de comprimentos de onda menores que 290 nm e uma fração substancial entre 290 e 315 nm atinjam a superfície terrestre. Assim, o meio ambiente é exposto a uma radiação UV entre 290 e 400 nm, que corresponde a menos de 10% da radiação total que atinge a terra. O espectro visível e a radiação infravermelha compreendem cerca de 90% da radiação solar que atinge a terra. O espectro solar antes e após atenuação pela camada de ozônio é mostrado na Figura 3.

Atualmente, existe uma preocupação, sobretudo, com os efeitos da exposição à radiação ultravioleta. Apesar de ser significativamente absorvida pela atmosfera, com a contínua destruição da camada de ozônio, as pessoas e o meio ambiente estão sendo gradativamente expostos a níveis mais altos de radiação⁴. A exposição excessiva a radiação UV causa diversos problemas. No caso da pele, as principais conseqüências são eritema, câncer e foto-envelhecimento^{5, 6, 7, 8}. Em materiais tais como lã, madeira, papel e plásticos, as conseqüências vão desde uma descoloração até a perda da resistência mecânica, o que limita significativamente o desempenho dos mesmos^{9, 10}.

A exposição às radiações emitidas pelo sol ocorre tanto devido a fontes naturais (sol), quanto artificiais. Existem poucas fontes artificiais que resultam em uma exposição UV maior do que a fornecida pelo sol, entre as exceções, estão àquelas usadas em bronzamentos. A maior parte das fontes artificiais emite um espectro contínuo de UV contendo picos característicos, vales e linhas. Qualquer fonte artificial sem filtro, cujas emissões sejam devidas ao aquecimento de um filamento, por exemplo, irá emitir, além de radiação ultravioleta, radiações visível e infravermelha. Isto também ocorre para lâmpadas de descarga de gás de alta intensidade, que compreendem lâmpadas de vapor de mercúrio e de arco-xenônio, entre outras⁴.

Num experimento com luz artificial, é importante comparar a distribuição

espectral da lâmpada utilizada com a da luz solar, para que os resultados possam ser considerados ambientalmente relevantes. Entre as fontes artificiais, a lâmpada de arco-xenônio se destaca por apresentar uma distribuição espectral mais próxima a da radiação solar. A intensidade da luz deve ser medida sempre que um experimento for realizado. Como a distribuição espectral da lâmpada é frequentemente fornecida pelos seus fornecedores, esta não precisa ser avaliada rotineiramente¹¹.

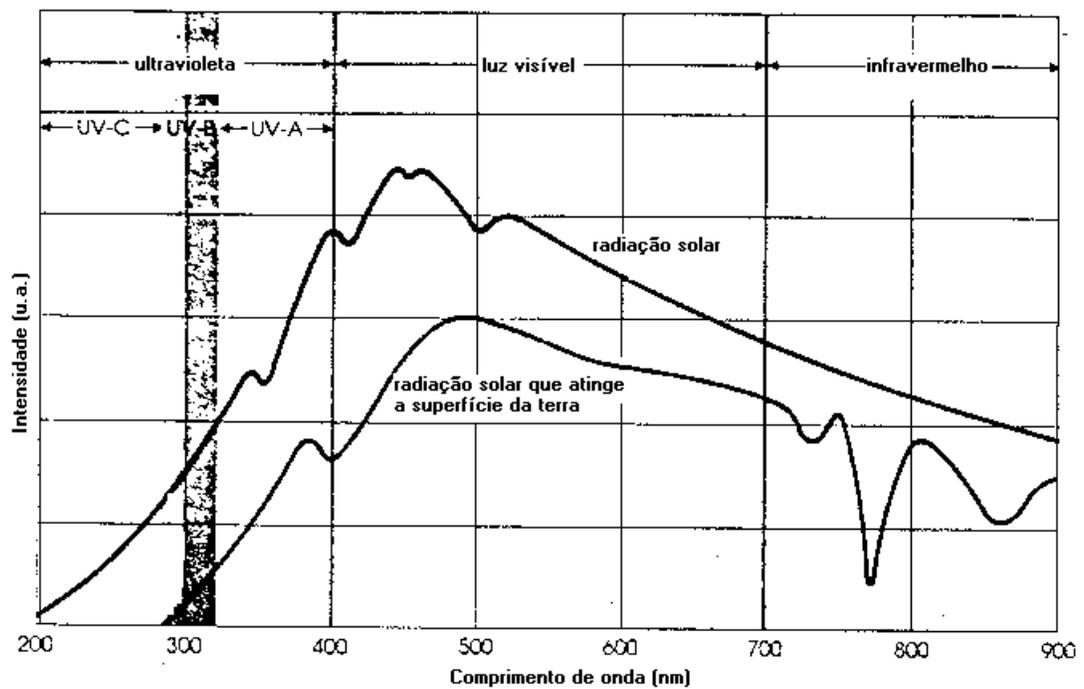


Figura 3: Atenuação da radiação solar causada pela atmosfera terrestre⁴.

1.2 A quantificação da cor

As medidas de cor de materiais são comumente efetuadas através da espectrofotometria de reflectância difusa. Esta técnica é utilizada nas áreas de controle de qualidade e desenvolvimento pelas indústrias de tinta, papel, revestimentos cerâmicos e alimentos. Na área cosmética é utilizada tanto para estudos em pele^{12, 13} quanto em cabelo¹⁴.

Os dados obtidos no espectrofotômetro são processados por um software que

utiliza sistemas de cores definidos pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE), instituição responsável pelas recomendações para ensaios de fotometria e colorimetria. Os sistemas de cores do CIE utilizam três coordenadas para localizar uma cor em um espaço de cor. Estes sistemas partem do princípio de que para que ocorra a percepção da cor pelo olho humano, são necessários três parâmetros: uma fonte de luz, um objeto e um observador. Esta mesma suposição é aplicada em instrumentos de medidas de cor.

Num espectrofotômetro de reflectância difusa utiliza-se como fonte de luz uma lâmpada de arco-xenônio. Esta passa por filtros que a convertem para radiação do iluminante padrão CIE D65, cujo espectro corresponde à irradiação solar, ou seja, à luz média do dia, porém com maior quantidade de radiação ultravioleta¹⁵. O instrumento ‘percebe’ os comprimentos de onda da luz refletida como valores numéricos. Estes valores são armazenados como pontos distribuídos no espectro visível, sendo denominados de ‘curva espectral’. A partir da curva espectral, pode-se mapear a cor dentro de um espaço de cor, através da sua multiplicação pela curva de distribuição de energia do iluminante padrão. O resultado obtido é multiplicado pela curva do observador padrão (baseada na resposta média do olho humano para diferentes comprimentos de onda, ou seja, como uma pessoa representativa média da população observa cores através do espectro visível).

A partir destes cálculos, são obtidos valores tristímulos X, Y e Z, que permitem obter as coordenadas de cromaticidade, usadas na representação gráfica de sistemas de cromaticidade no sistema CIE. O processo para obtenção dos valores tristímulos é mostrado na Figura 4.

A descrição de cor nestes sistemas depende do iluminante, do observador e do sistema de equações utilizado. O sistema de cores oponentes CIE L^* , a^* , b^* (oficialmente abreviado para CIELAB), utilizado neste trabalho, é baseado na teoria de que uma cor não pode ser descrita como verde e vermelha simultaneamente, tampouco pode ser, ao mesmo tempo, amarela e azul. Deste modo, as cores oponentes podem ser descritas como coordenadas de cor únicas. No sistema de cor

CIELAB, a^* representa a coordenada vermelho-verde, com valores de a^* positivos se a cor é vermelha, e negativos se a cor é verde. O símbolo b^* representa a coordenada amarelo-azul, com valores de b^* positivos se a cor é amarela, e negativos se a cor é azul. A coordenada L^* representa a luminosidade do objeto, variando de preto ($L^*=0$) até o branco ($L^*=100$)¹⁶. A alteração total da cor é normalmente usada para representar uma diferença na cor entre uma amostra e um padrão, sendo representada pelo símbolo DE^* , definido na Equação 2.

$$DE^* = \sqrt{(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde DL^* é o parâmetro de diferença de luminosidade, Da^* é o parâmetro de diferença de cor na coordenada vermelho-verde e Db^* é o parâmetro de diferença de cor na coordenada azul-amarelo.

O espaço de cor CIELAB é mostrado na Figura 5. A Figura 6 mostra espectros de reflectância obtidos para cabelos com diferentes pigmentações utilizando a técnica de espectrofotometria de reflectância difusa.

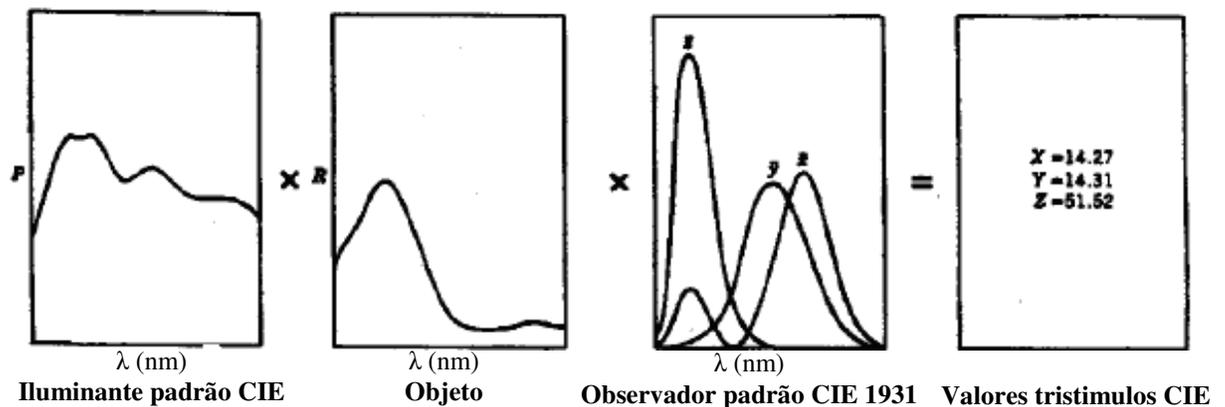


Figura 4: Processo para obtenção dos valores tristimulus CIE (X, Y, Z), sendo: P a potência relativa do iluminante, R a reflectância do objeto, x, y e z as funções padrão obtidas para o observador (resposta visual de cor normal para o vermelho, verde e azul)¹⁶.

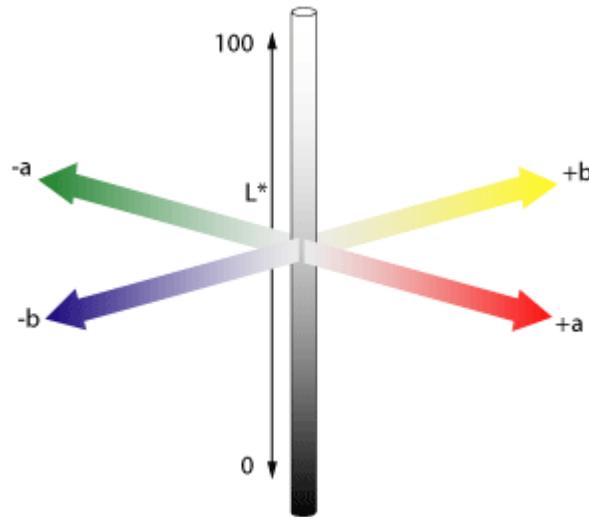


Figura 5: Coordenadas do espaço de cor L^* , a^* , b^* do sistema CIELAB de cores oponentes onde L^* é a coordenada de luminosidade, a^* é a coordenada vermelho-verde e b^* é a coordenada amarelo-azul.

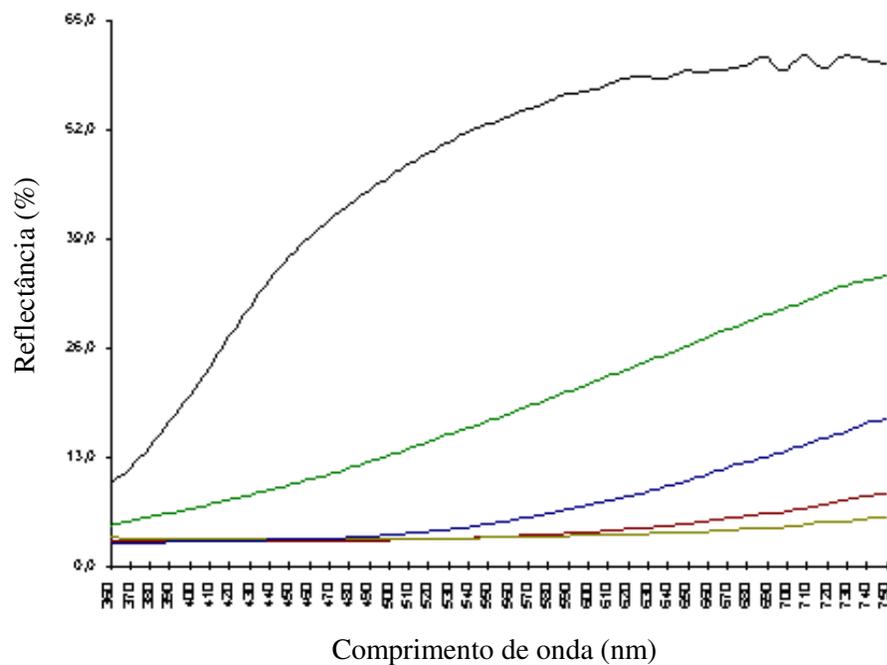


Figura 6: Espectros de reflectância obtidos para cabelos virgens com diferentes pigmentações. De cima para baixo: branco, loiro, ruivo, castanho-escuro e preto.

1.3 A cor do cabelo: melaninas

Os grânulos de melanina são responsáveis pela cor dos cabelos^{17, 18}. A

melanina se encontra aleatoriamente distribuída no córtex, na forma de grânulos ovais ou esféricos, com cerca de 0,2 a 0,8 μm de comprimento e cerca de 0,1 a 0,5 μm de espessura^{19, 20}. Existem dois tipos de melanina, a eumelanina, cuja cor varia do preto ao marrom e a feomelanina, cuja cor varia do amarelo ao marrom-avermelhado. Tanto os grânulos de eumelanina, quanto os de feomelanina, são compostos de pigmentos, proteínas e minerais. A melanina representa cerca de 3% da massa do cabelo. Até mesmo a pele humana muito pigmentada, não contém concentrações de melanina superiores a 1%²¹.

As melaninas são formadas em células específicas localizadas no bulbo capilar, denominadas melanócitos²². A quantidade e o tipo de melanina formada são geneticamente determinados, mas podem ser influenciados por fatores hormonais e ambientais, incluindo inflamações, sexo e idade^{23, 24}. A diferença na quantidade, tamanho e distribuição dos grânulos de melanina são as principais causas das variações de cor nos cabelos, mais do que devido a diferenças na sua composição química^{25, 26, 27}.

De forma geral, até hoje não existe um consenso sobre a quantidade de cada tipo de melanina presente no cabelo. Segundo Borges e colaboradores²⁸, o cabelo preto contém aproximadamente 99% de eumelanina e 1% de feomelanina, cabelos castanhos e loiros cerca de 95% de eumelanina e 5% de feomelanina e os cabelos ruivos cerca de 67% de eumelanina e 33% de feomelanina. Vincensi e colaboradores²⁹ analisaram cabelos ruivos, observando que as porcentagens de eumelanina e feomelanina nos mesmos variam de acordo com o sexo, a idade e com a tonalidade ruiva do cabelo. Shosuke e Wakamatsu³⁰ compilaram estudos de análises quantitativas de feomelanina e eumelanina, indicando que cabelos loiros contêm 13% de eumelanina e 87% de feomelanina, cabelos ruivos 3% de eumelanina e 97% de feomelanina, cabelos castanho-escuros 54% de eumelanina e 46% de feomelanina e cabelos pretos contêm 70% de eumelanina e 30% de feomelanina.

As melaninas são consideradas como misturas de polímeros mais ou menos

similares, formados por diferentes unidades estruturais unidas por ligações não-hidrolizáveis^{20, 31}. Deste modo, sua degradação química só ocorre sob condições drásticas, como fusão alcalina a 200-250 °C ou oxidação com permanganato, os quais levam a uma quebra extensiva dos pigmentos com formação de fragmentos com pequena ou nenhuma significância estrutural²⁰.

A estrutura química das melaninas ainda não está definida devido, em parte, a dificuldade em isolar os pigmentos dos grânulos onde eles são encontrados e mesmo em separar estes grânulos do meio onde eles ocorrem^{20, 32}. No caso do cabelo, o isolamento da melanina se torna ainda mais difícil devido à compactação da queratina onde o pigmento está encapsulado³³. A insolubilidade das melaninas, particularmente da eumelanina, também torna extremamente difícil a determinação do seu peso molecular. Na literatura é encontrada uma grande variedade de resultados para a composição elementar das melaninas; para o cabelo humano a composição descrita (m/m) é: C (61,1%), H (4,6%), N (8,4%), S (3,7%)²⁰.

Acredita-se que tanto as eumelaninas quanto as feomelaninas sejam formadas a partir de um mesmo caminho metabólico²⁰. As duas são produzidas nos melanócitos a partir da tirosina modificada e polimerizada, em função de um complexo enzimático, onde a tirosinase é a enzima mais atuante³⁴. Na presença de oxigênio, a tirosina é oxidada formando DOPA (3,4-L-Dihidroxiifenilalanina), a seguir para dopaquinona. Esta, assim que é formada, converte-se para um composto vermelho denominado dopacromo. Interrompendo-se a oxidação da tirosinase no estágio do dopacromo, é possível isolar o composto 5,6-di-hidroxiindol (DHI) e, em menor quantidade, um composto relacionado, 5,6-di-hidroxiindol-2-ácido carboxílico (DHICA). Tomando isto como base, estabeleceu-se que a formação das eumelaninas resulta principalmente da oxidação do DHI e, em menor extensão, do DHICA. A formação da feomelanina ocorre quando um produto intermediário da produção de eumelanina reage com o aminoácido cisteína. O resultado é a formação de uma molécula que contém enxofre proveniente da cisteína³⁵. A Figura 7 mostra o esquema proposto para a formação da eumelanina. A Figura 8 mostra algumas

subunidades presentes na estrutura da mesma.

Dentre os fatores ambientais que alteram a estrutura das melaninas, a exposição à radiação ultravioleta, responsável pelo bronzeamento da pele, é o mais notável³⁶. No cabelo, as melaninas atribuem proteção fotoquímica às proteínas do mesmo, especialmente em baixos comprimentos de onda, onde tanto os pigmentos quanto as proteínas absorvem luz (254 a 350 nm). Os pigmentos atuam absorvendo e filtrando a energia recebida, e subsequentemente dissipando esta energia na forma de calor³⁷. A melanina dissipa mais de 99,9% da energia UV absorvida como calor, atuando como um desativador químico de radicais livres^{38, 39, 40}, o que mantém a geração de radicais livres no mínimo, e previne o transporte de espécies deletérias para a matriz da queratina^{37, 41}. Todavia, ao proteger as proteínas do cabelo da luz, os pigmentos são degradados ou oxidados. A Figura 9 mostra o esquema proposto para a degradação fotoquímica da eumelanina. Um esquema similar provavelmente ocorre na degradação fotoquímica da feomelanina, já que esta, aparentemente, é bastante similar à eumelanina no que diz respeito a sua suscetibilidade à foto-degradação.

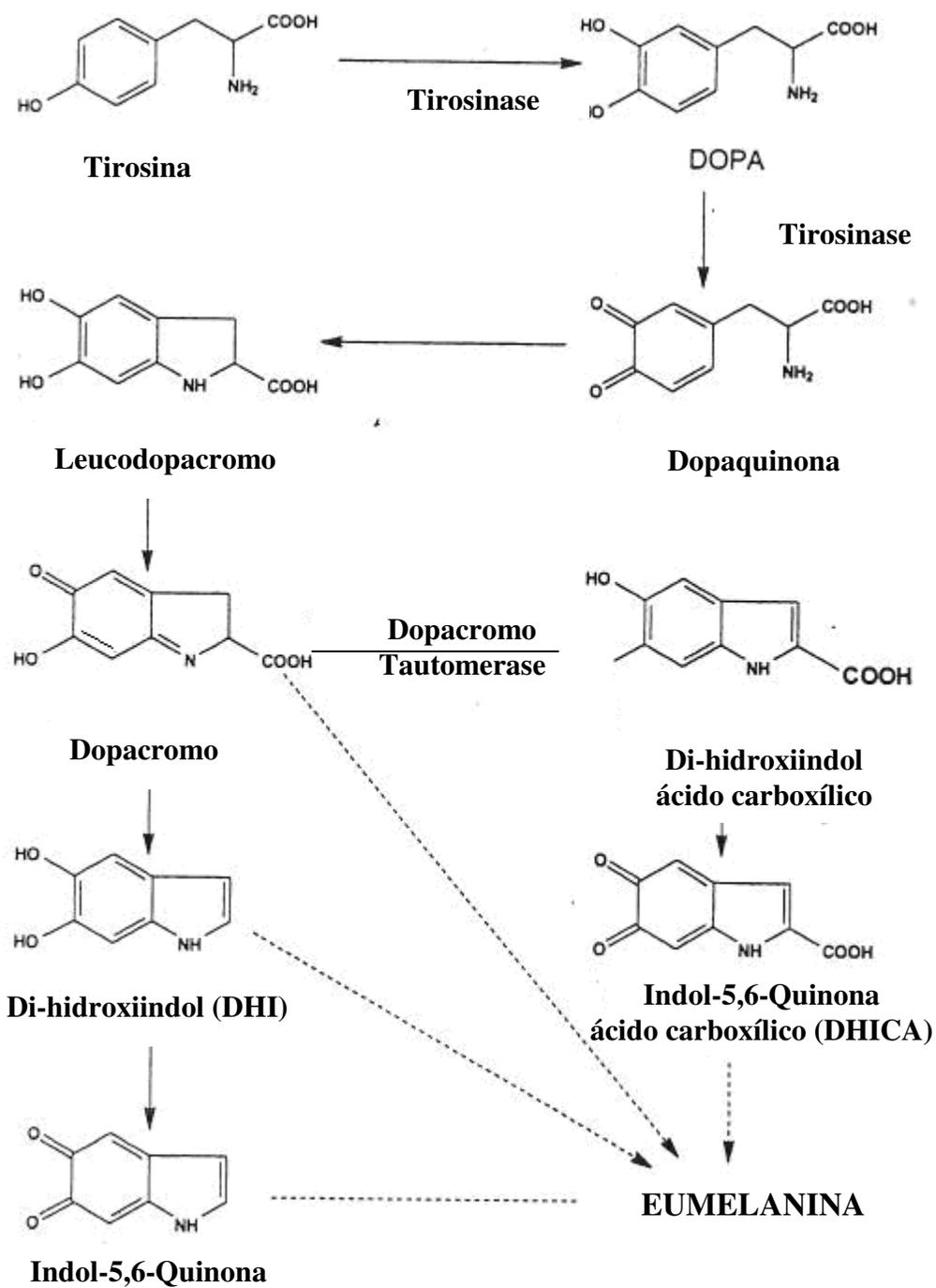


Figura 7: Esquema proposto para a formação das melaninas⁹¹.

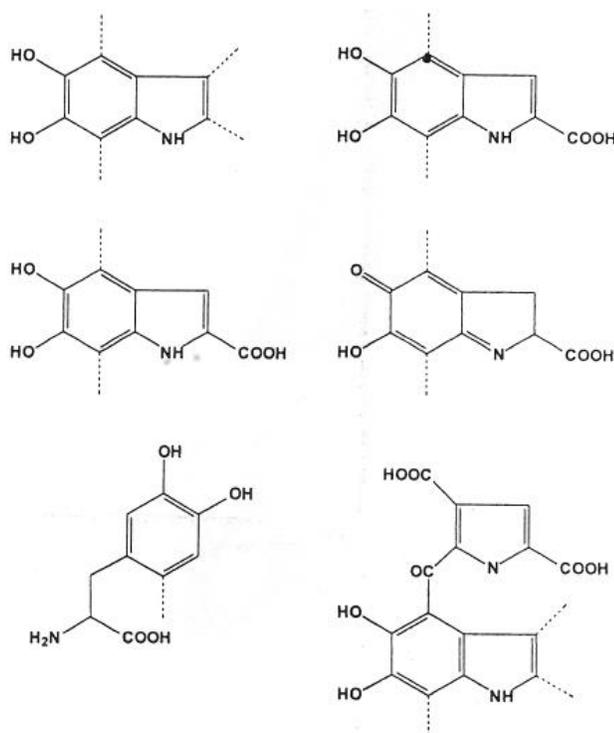


Figura 8: Algumas subunidades da estrutura da melanina²⁰.

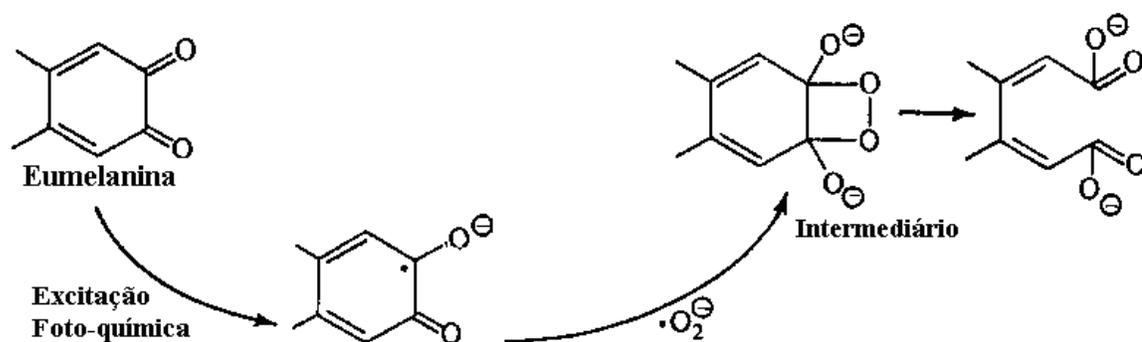


Figura 9: Mecanismo proposto para a foto-degradação da eumelanina⁴⁵.

1.4 Estrutura morfológica e composição química do cabelo

O cabelo humano pertence a um grupo de proteínas denominadas α -queratinas⁴², que se distinguem de outras proteínas por seu alto teor de pontes de dissulfeto (S-S) provenientes do aminoácido cistina⁴³. Estas pontes formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando ao cabelo uma boa resistência ao ataque químico.

O cabelo cresce a partir de cavidades chamadas folículos, localizados a cerca de 2,0 a 2,5 mm da superfície da pele, que se estendem da derme para a epiderme e para a superfície da pele, conforme mostrado na Figura 10. As subestruturas do cabelo são formadas por processos de diferenciação celular no sentido radial de fora para dentro da fibra, que ocorrem até o fio chegar à epiderme. Depois que sai do couro cabeludo, o cabelo não sofre alterações biológicas, ou seja, a partir deste ponto, o mesmo é uma estrutura morta, e todos os danos causados a esta estrutura são cumulativos.

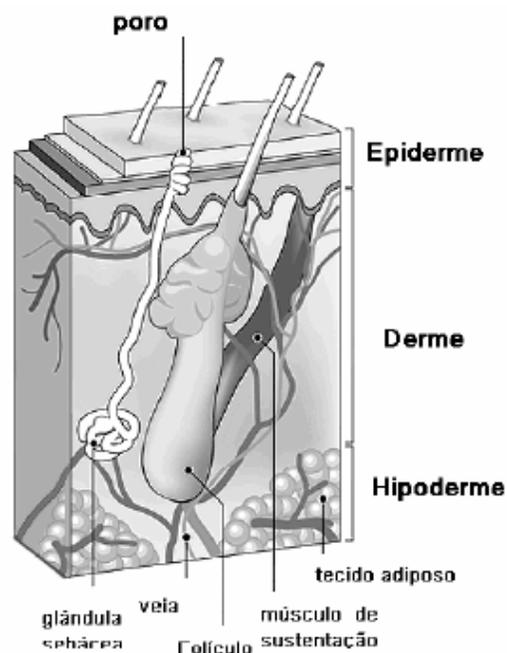


Figura 10: Representação esquemática do folículo capilar (www.keratin.com).

Após a etapa de diferenciação, o fio do cabelo possui três componentes principais: a cutícula (cerca de 10% da fibra), o córtex (cerca de 88% da fibra) e o complexo da membrana celular (cerca de 2% da fibra) que une as células corticais e cuticulares adjacentes. Algumas vezes, um quarto componente, a medula, ainda sem função definida, também está presente no fio. A cutícula, constituída por material protéico e amorfo, é a parte mais externa do fio, sendo responsável pela proteção das células corticais⁴⁴. Ela também exerce a função de regular o ingresso e o egresso de

água, o que permite manter as propriedades físicas da fibra. O córtex é formado por microfibrilas de queratina alinhadas na direção do fio, sendo que mudanças nas propriedades mecânicas do cabelo são atribuídas a mudanças na estrutura do mesmo⁴⁵. A Figura 11 mostra o diagrama esquemático da estrutura do cabelo.

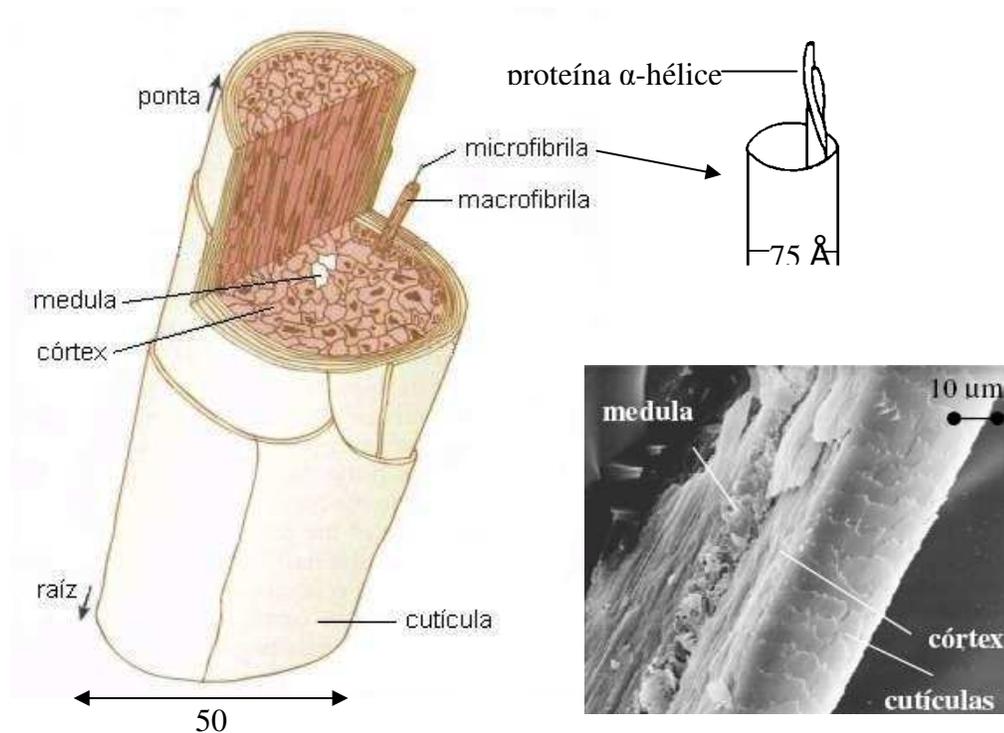


Figura 11: Representação esquemática da estrutura morfológica do cabelo em comparação com micrografia eletrônica de varredura de uma criofratura longitudinal⁴⁶.

Quimicamente, cerca de 90%, em massa seca, do cabelo consiste em proteína. Os outros 10% são lipídeos (4%), açúcares (1%), cinza (0,5%), zinco (200 ppm) e melanina (4%)⁹¹. Estes valores podem variar de acordo com a idade, sexo, hábitos de fumo e cor⁴⁷. A Tabela I mostra a porcentagem média de distribuição dos aminoácidos do cabelo.

A alteração no cabelo mais perceptível com a idade é a despigmentação do fio, resultando no aparecimento dos fios brancos. Isto ocorre devido à perda de atividade do melanócito na fase anágena de produção do fio no bulbo capilar^{90, 48}. Outras

conseqüências do envelhecimento do organismo, observadas no cabelo, são a diminuição do diâmetro do fio e ressecamento do couro cabeludo⁴⁵.

Tabela I: Composição média dos aminoácidos do cabelo e da cutícula^{49, 91}. *Não foram encontrados dados de quantidade do aminoácido triptofano apenas na região da cutícula.

Aminoácido	Quantidade residual (%)	
	Cabelo	Cutícula
Ácido cistéico	0,34	0,88
Ácido aspártico	5,77	3,09
Treonina	7,45	4,41
Serina	11,52	16,89
Ácido glutâmico	12,95	9,25
Prolina	6,80	6,46
Glicina	6,11	9,74
Alanina	4,62	5,66
Valina	4,98	6,87
Meia-cistina	16,73	20,02
Metionina	0,21	0,48
Isoleucina	2,54	20,30
Leucina	6,49	4,62
Tirosina	2,14	1,70
Fenilalanina	1,65	1,21
Lisina	2,49	3,31
Histidina	0,71	0,45
Arginina	6,51	2,74
Triptofano*	1,00	-

1.5 Processos de oxidação no cabelo

O cabelo está sujeito a várias reações de oxidação. A oxidação química, normalmente realizada utilizando-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante, visa a descoloração do cabelo através da destruição dos grânulos de melanina, com conseqüente clareamento do mesmo⁴⁵. Outros processos de oxidação envolvem as reações do cloro no cabelo e as reações com ácidos peracéticos. A oxidação fotoquímica ocorre através da exposição do cabelo à radiação de fontes artificiais ou naturais (sol). Os produtos primários causados pela exposição à radiação solar são geralmente espécies reativas ou radicais livres, os quais se formam muito rápido, mas causam efeitos que podem durar por horas, dias ou mesmo anos^{4, 50}.

O mecanismo da oxidação química do cabelo com agentes descolorantes tem

sido mais estudado do que o foto-oxidativo⁵¹. Tanto a oxidação química quanto a foto-oxidação agredem também as proteínas do cabelo, além dos grânulos de melanina⁵². Como as queratinas são formadas por tecido morto, não ocorre regeneração nas fibras deterioradas, de modo que os efeitos causados na estrutura são acumulativos e se associam a outros fatores que contribuem e aceleram as modificações estruturais⁵³.

Nos tratamentos foto-oxidativos, na maioria dos casos, os aminoácidos da cutícula são mais degradados que os aminoácidos do córtex, porque a intensidade de radiação recebida pelas cutículas é maior do que no córtex. Vários danos ao cabelo têm sido atribuídos à decomposição de aminoácidos, entre eles, alterações de cor e redução da resistência à tensão^{54, 55, 56}.

As pontes de dissulfeto (S-S), presentes no cabelo, são provenientes do aminoácido cistina. Tanto a radiação UVB quanto a UVA oxidam o enxofre no cabelo. É comumente aceito que o mecanismo de foto-oxidação da cistina é a quebra de ligações C-S, que levam a formação do ácido S-sulfônico, que é, a seguir, degradado pela luz com formação de ácido cistéico. Na foto-oxidação das ligações dissulfídicas, ocorre a formação de 1 mol de ácido cistéico por mol de ligações dissulfídicas quebradas⁴⁵.

Segundo Ruetsch e colaboradores⁶⁴, os aminoácidos cistina e metionina são os mais degradados pela radiação UV. Segundo Pande⁵⁷, as radiações UVA e visível não causam danos diretos ao cabelo porque não são absorvidas pelas proteínas e os principais aminoácidos que absorvem na faixa de radiação UVB são a tirosina ($\lambda_{\max} = 275$ nm) e o triptofano ($\lambda_{\max} = 280$ nm). O autor analisou, por fluorescência, a decomposição do triptofano, observando que ele se decompõe quando é exposto à radiação UV entre 295 e 315 nm (radiação UVB). A exposição do cabelo à radiação UV artificial ou solar produziu uma perda significativa de triptofano, ocorrendo outras alterações químicas na estrutura da queratina, como a oxidação de ligações dissulfídicas com formação de ácido cistéico.

Ratnapandian e colaboradores⁵⁸ estudaram o efeito da umidade relativa na foto-degradação do cabelo. Segundo os autores, a foto-degradação ocorre em todas as umidades relativas, sendo maior quando o cabelo é exposto a uma umidade relativa muito alta ou muito baixa. As propriedades mecânicas da fibra são menos afetadas quando ela é exposta a 30% de umidade relativa.

Hoting^{59, 60, 61} e colaboradores observaram que quando os cabelos são expostos à radiação UV por seis semanas (1008 h), eles podem ficar descoloridos e que esta descoloração depende tanto da cor do cabelo quanto da faixa de comprimento de onda do espectro solar. Segundo os autores, cabelos loiros são clareados pelas radiações UVA e visível, enquanto apenas a última tem um pequeno efeito clareador no cabelo preto. Os autores atribuem estas observações a uma maior foto-estabilidade da eumelanina em relação à feomelanina, sugerindo que a primeira tem um melhor efeito fotoprotetor no cabelo. Estes autores também observaram que a mudança na composição dos aminoácidos na cutícula é a mesma tanto para o cabelo loiro como para o preto, devido à ausência de pigmentos de melanina nesta região. Outro estudo⁶² mostrou que as radiações UVA e visível são as mais danosas à cor de cabelos normais e oxidados, sendo que a exposição dos cabelos durante duas semanas a estas radiações resulta em um intenso amarelecimento de sua cor.

Roberts⁶³ utilizou várias técnicas de microscopia para monitorar os efeitos e extensão dos danos causados pela radiação UV na microestrutura e natureza física das fibras. O autor observou que após a exposição do cabelo à radiação UV por 700 h, os grânulos de melanina permaneciam morfológicamente intactos, mas foram desintegrados após 15 min de tratamento com solução de peróxido de hidrogênio 6%, enquanto que no cabelo não foto-oxidado, foram necessárias quatro horas de tratamento com a mesma solução para que ocorresse a completa solubilização dos grânulos de melanina. Os autores mencionam que, já que os grânulos de melanina estão intactos, o cabelo não muda de cor após este tempo de irradiação. Ruetsch e colaboradores⁶⁴ observaram os mesmos resultados.

1.6 Proteção solar para cabelo

No mercado mundial de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, segundo dados da ABIHPEC em 2008, o Brasil ocupa atualmente a terceira posição. É o terceiro país em produtos para o cabelo e o quinto em proteção solar. Como a exposição solar excessiva acarreta danos à saúde⁶⁵, as pesquisas sobre proteção solar são focadas principalmente na proteção da pele. Desde o início da divulgação da importância do uso de protetores solares, que ocorreu após a segunda guerra mundial, e teve um acréscimo significativo a partir da década de 90, uma grande quantidade de filtros solares foi desenvolvida⁶⁶. Como inicialmente se acreditou que a radiação UVA não acarretaria danos significativos à pele, os filtros solares foram desenvolvidos para protegê-la da radiação UVB. Com as descobertas dos efeitos negativos da radiação UVA, o desenvolvimento dos filtros para esta faixa de radiação se intensificou, entretanto, ainda hoje, a maior parte dos filtros disponíveis no mercado absorve principalmente radiação UVB.

Os efeitos da radiação solar sobre o cabelo não acarretam danos do ponto de vista fisiológico, mas o cuidado com os cabelos está relacionado com a auto-estima das pessoas. Com o crescimento do mercado cosmético, e a busca pelas empresas em entregar produtos ao consumidor que sejam multifuncionais, os cosméticos para cabelo têm utilizado diferentes matérias-primas visando protegê-lo de danos tais como ressecamento e desbotamento da cor⁶⁷. Poucos filtros solares específicos para cabelo foram desenvolvidos até o momento. Desta forma, nos produtos cosméticos que visam proteção da cor do cabelo, muitas vezes são utilizados, como ingredientes ativos, filtros solares similares aos utilizados em protetores solares para pele, sendo os mais usados o octil metoxicinamato e os derivados de benzofenona^{68, 82}.

Utilizando-se estes filtros solares, resultados positivos são obtidos em estudos de resistência mecânica e análise das proteínas do cabelo⁶⁹, o que é esperado, visto que os filtros absorvem principalmente radiação UVB, e ainda, as proteínas do cabelo possuem um coeficiente de extinção cerca de 70 vezes menor do que a

melanina nesta região do espectro (coeficientes de extinção medidos a 313 nm)⁷². Entretanto, em termos de proteção da cor, normalmente não são obtidos resultados satisfatórios. Em um estudo da proteção da cor de cabelo tingido por filtros solares⁷⁰, observou-se que o uso de 3% de octil metoxicinamato (filtro UVB) em uma formulação cosmética diminui apenas cerca de 3% a mudança de cor causada pela foto-exposição.

Apesar do interesse econômico e científico na busca de soluções para proteção da cor do cabelo, ainda hoje existem poucos estudos na literatura sobre a interação do mesmo com a radiação solar. E nos estudos publicados, varias contradições são observadas. Questiona-se ainda hoje a sensibilidade de diferentes cabelos à foto-oxidação, danos causados pelas várias faixas de comprimentos de onda e o desempenho da melanina como uma proteção natural à foto-degradação. Resultados anteriormente obtidos mostraram que a alteração da cor é causada principalmente pela radiação UVA e que a radiação visível também contribui para esta alteração^{72, 85}. Outros pesquisadores também já relataram observações similares⁷¹.

Como tanto a melanina quanto as proteínas absorvem principalmente radiação UVB, a maior mudança de cor causada pela radiação UVA é inesperada. Isto exemplifica que o cabelo segue um mecanismo de foto-degradação diferenciado. Assim, uma melhor compreensão da interação da radiação solar com o cabelo é necessária, tanto para ampliar o conhecimento científico sobre as propriedades físico-químicas do cabelo, quanto para auxiliar no correto desenvolvimento de produtos voltados para a proteção solar do mesmo.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é investigar o mecanismo de interação da radiação solar com o cabelo, verificando como o efeito da mesma em diferentes estruturas do fio contribui para a mudança de cor e alterações na resistência mecânica. Para tanto, pretende-se:

- Verificar o efeito da radiação nas proteínas do cabelo, através do estudo do cabelo branco,
- Verificar o efeito da radiação na melanina *Sepia officinalis* (eumelanina) visando um melhor entendimento do efeito foto-protetor da melanina no cabelo.
- Comparar os danos causados pela foto-oxidação em cabelos com diferentes graus de pigmentação (sistemas 'proteína + melanina').

3 Materiais e Métodos

3.1 Cabelos e melanina

Neste trabalho foram utilizados cabelo caucasiano comum grisalho (doação de duas voluntárias) e cabelo padrão^a caucasiano loiro, ruivo e castanho escuro (De Meo Brothers Inc., EUA). De cada cabelo, foram separadas mechas com cerca de 1,0 g e 20,0 cm de comprimento. No caso do cabelo grisalho, foram separadas manualmente mechas dos fios brancos e dos fios pretos. As mechas brancas foram utilizadas como referência para as proteínas do cabelo. Como referência para a eumelanina do cabelo, foi utilizada a melanina *Sepia officinalis* (Sigma-Aldrich, 99% de pureza). As mechas pretas do cabelo grisalho, bem como dos outros cabelos pigmentados, representaram sistemas ‘proteínas + melanina’.

3.2 Pré-tratamento do cabelo

Para remover o sebo natural da superfície do cabelo e outras impurezas ou resíduos, foi realizada uma limpeza prévia nas mechas de cabelo através de lavagem com solução de lauril sulfato de sódio 2% (m/m), utilizando o seguinte procedimento: a) A mecha foi molhada em água corrente de torneira; b) Utilizando-se pipeta volumétrica, 1,0 mL da solução do surfactante foi aplicada sobre a mecha; c) Lavagem manual durante 1 min; d) A mecha foi deixada em água corrente de torneira elétrica (à aproximadamente 40⁰C) durante 30s; e) Os passos b) e c) foram repetidos; f) A mecha foi deixada em água corrente de torneira elétrica (à mesma temperatura) durante 2 min, visando garantir que não ficassem resíduos do

^a Este cabelo é globalmente utilizado em pesquisas na área cosmética, devido à garantia das empresas comercializadoras de que ele nunca foi submetido a qualquer tratamento químico (descoloração, permanente, alisamento ou tingimento). A reprodutibilidade dos resultados obtidos com este tipo de cabelo pode ser garantida porque cada mecha de cabelo padrão é uma junção de fios de várias cabeças de indivíduos com cabelos de características semelhantes.

surfactante na mesma; g) A mecha foi penteada 4 vezes com pente de polietileno comum, para desembaraçá-la; h) Secagem à temperatura ambiente. Quando seca, a mecha foi estocada em saco plástico com fechamento hermético e guardada.

3.3 Foto-oxidação do cabelo

As mechas de cabelo foram expostas a uma lâmpada de vapor de mercúrio (OSRAM HQL 125W), utilizando um sistema de radiação previamente descrito^{72, 73} (fotografias apresentadas no anexo 7.3), ou a um simulador solar (Honle UV) contendo uma lâmpada de arco xenônio 400 W. Para a lâmpada de vapor de mercúrio, os seguintes tempos de exposição foram utilizados: 0, 224, 448, 520, 672, 896, 1148, 1344, 1520, 1792, 2148, 2240 e 2676 h. Para a exposição à lâmpada de arco-xenônio, foram utilizados os seguintes tempos: 0, 24, 65, 89, 107, 134 e 295 h. Neste trabalho, os resultados são mostrados em função da dose de energia acumulada nas amostras durante o tratamento foto-oxidativo, que é a integração da intensidade da energia irradiada em função do tempo.

Para simular o efeito apenas da radiação infravermelha no cabelo, mechas do cabelo branco, loiro, ruivo e castanho-escuro foram colocadas em uma estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ (temperatura atingida pela lâmpada de arco-xenônio) por cerca de 150 h. O cabelo branco foi também exposto à lâmpada de arco-xenônio filtrando-se a radiação infravermelha com um filtro de água.

As medidas de intensidade de radiação das lâmpadas foram realizadas com um radiômetro (modelo PMA2100, Solar Light CO, EUA), equipado com sensores para as seguintes faixas de radiação: 400 a 1100 nm (PMA 2140), 260 a 400 nm (PMA 2107), 260 a 330 nm (PMA 2106) e 400 a 700 nm (PMA 2130). Os sensores foram posicionados a uma distância da fonte similar à utilizada durante a irradiação das mechas de cabelo. Estas foram dispostas de modo a minimizar a passagem de radiação através das mechas, garantindo que a dose de radiação calculada esteja a mais próxima possível do valor real.

Na exposição à lâmpada de vapor de mercúrio, as mechas foram irradiadas de duas formas: a) Exposição à radiação ultravioleta total (UVA e UVB), visível e infravermelha; b) Exposição à radiação UVA, visível e infravermelha, utilizando-se um vidro comum para filtrar a radiação UVB. Na exposição à lâmpada de arco-xenônio as mechas foram expostas à radiação total da lâmpada.

As intensidades de energia das diferentes faixas de radiação, recebidas pelas amostras durante o tratamento foto-oxidativo, estão descritas na Tabela II. Comparando-se os dados de intensidade de radiação total das lâmpadas e do sol, temos que 1 h de exposição ao sol é equivalente a cerca de 7 h de exposição à lâmpada de vapor de mercúrio. Para a lâmpada de arco-xenônio, cerca de 1 h de exposição à lâmpada equivale a 1,6 h de exposição ao sol. Estes valores são aproximados, visto que a intensidade da radiação solar varia ao longo de dia. Ainda, as intensidades de energia das lâmpadas, nas diferentes faixas de comprimentos de onda, diferem daquelas provenientes do sol.

Utilizando para cálculo as proporções apresentadas, e uma exposição diária de 4 h, os resultados apresentados neste trabalho mostram os efeitos da exposição dos cabelos ao sol por cerca de 100 dias, considerando a simulação na lâmpada de vapor de mercúrio ou na lâmpada de arco-xenônio.

A Figura 12 mostra os espectros de emissão das duas lâmpadas. Observamos que a lâmpada de arco-xenônio possui um espectro contínuo, enquanto a lâmpada de vapor de mercúrio apresenta linhas de emissão. Deste modo, alguns comprimentos de onda não são emitidos pela última.

No período de exposição, as mechas foram rotadas em intervalos regulares de tempo, de forma que ambos os lados fossem expostos à mesma quantidade de radiação. A umidade relativa e a temperatura foram regularmente medidas através de um termo-higrômetro (Kiltler), que foi colocado ao lado das amostras. Para a exposição com lâmpada de vapor de mercúrio, foram medidos valores médios de 30 ± 2 °C e 50 ± 5 % para a temperatura e umidade relativa, respectivamente. Com a

lâmpada de arco-xenônio, foram medidos valores de temperatura e umidade relativa de 55 ± 2 °C e 50 ± 5 % UR, respectivamente. Como não existia um dispositivo para controle de temperatura em nenhum dos sistemas, estes dados indicam que a radiação infravermelha emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio é inferior à emitida pela lâmpada de arco-xenônio.

Tabela II: Valores de intensidade de radiação das lâmpadas de mercúrio, de xenônio e do sol para diferentes faixas de comprimento de onda.

	Lâmpada de vapor de mercúrio 125 W	Lâmpada de arco-xenônio 400 W	Sol (Campinas, Brasil num dia ensolarado às 14h)
Radiação	Intensidade (W/m²)		
UVB	$1,5 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,3$
UVA	$26,0 \pm 1,0$	$120,0 \pm 3,0$	$32,0 \pm 1,0$
VIS + IV	$70,0 \pm 1,0$	$974,0 \pm 5,0$	$658,0 \pm 1,0$
Total	$97,5 \pm 1,0$	$1101,2 \pm 5,0$	$692,4 \pm 1,0$

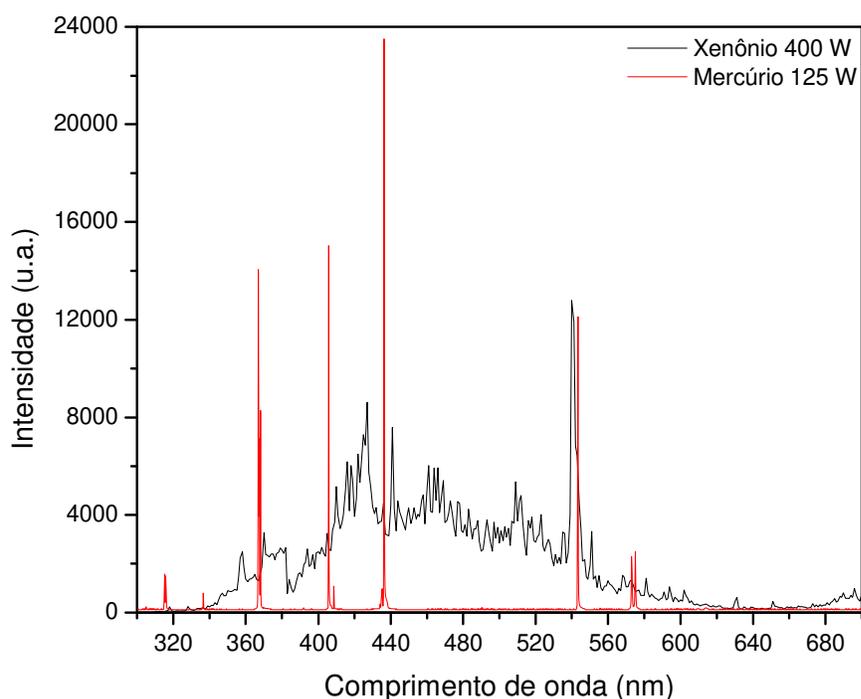


Figura 12. Espectros de emissão das lâmpadas de mercúrio e de xenônio utilizadas durante o tratamento foto-oxidativo. A intensidade da lâmpada de vapor de mercúrio foi multiplicada por 10^5 .

3.4 Oxidação química do cabelo

O tratamento oxidativo foi realizado com uma solução comercial de peróxido de hidrogênio (30 vol), vendida com a função de clareamento de pelos. As mechas foram deixadas nesta solução (10g solução/g cabelo) por 8 horas, enxaguadas e secas à temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado três vezes para cada amostra.

3.5 Preparo das amostras de melanina para medidas de cor

Para verificar a mudança de cor na melanina, foram realizados os seguintes experimentos:

a) Uma quantidade determinada de melanina foi espalhada sobre pedaços de um substrato que reproduz a superfície da pele (*vitro-skin*®)⁷⁴. Os mesmos, juntamente com pedaços de substrato sem melanina (controle), foram irradiados com lâmpadas de xenônio e de mercúrio ou colocados em estufa. As medidas de mudança de cor foram realizadas após sucessivos tempos de exposição.

Utilizando-se este procedimento, foi observado que o substrato controle apresentava uma mudança significativa nos parâmetros de cor a^* e b^* , tornando-se mais vermelho ($\Delta a^* > 0$) e menos amarelo ($\Delta b^* < 0$). Nos valores de L^* , não foram observadas mudanças significativas. Para a melanina depositada no substrato, observou-se que a mesma se tornou mais clara ($\Delta L^* > 0$) e os parâmetros a^* e b^* não apresentaram mudanças significativas. Como também foi observado que um pouco da melanina depositada no substrato era perdida durante as medidas de cor, e também em função da mudança de cor do substrato controle, buscou-se outra metodologia para estudar a mudança de cor ocorrida na melanina.

b) Foram preparadas quantitativamente pastilhas de KBr com melanina, bem como pastilhas de KBr puras (controles). As pastilhas foram expostas à irradiação com lâmpadas de xenônio e de mercúrio ou colocadas em estufa. As medidas de mudança de cor foram realizadas após sucessivos tempos de exposição. Observou-se

uma intensa mudança de cor nas pastilhas de KBr controle, o que tornou inviável utilizar este procedimento para estudar a mudança de cor da melanina.

c) A melanina pura foi exposta diretamente à lâmpada de arco-xenônio ou colocada em estufa. Após sucessivos tempos de exposição, foram preparadas pastilhas de KBr das amostras de melanina e realizadas as medidas de mudança de cor nestas pastilhas. Com esta técnica, obtiveram-se os melhores resultados, que são os apresentados nesta tese.

3.6 Medidas de cor no cabelo e na melanina

As alterações de cor foram obtidas através de medidas de reflectância difusa realizadas num espectrofotômetro GretagMachbeth Color-eye 2180UV. O equipamento varre a faixa espectral de 360 a 740 nm, sendo a iluminação difusa proveniente de uma lâmpada de arco-xenônio. As condições de operação foram: configuração CRIIS (C: calibração com cerâmica branca; R: reflectância; I: radiação ultravioleta inclusa; I: componente especular inclusa e S: abertura para pequenas amostras), iluminante D65 e ângulo de observação de 10° (CIE 1964). Em alguns experimentos, foi utilizado também o espectrofotômetro X-rite, modelo SP 62, nas mesmas configurações, exceto abertura para pequenas amostras, por não haver necessidade da mesma.

As medidas para o cabelo foram feitas no meio de cada mecha, sendo obtidas decuplicatas de medida girando-se a mecha no porta-amostras do equipamento. As medidas para as pastilhas de melanina foram realizadas em regiões diferentes da pastilha, em quintuplicata de medida. Utilizando a equação de cor CIELAB, foram obtidos valores de parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*), e de diferença de cor (DL^* , Da^* , Db^* e DE^*). Primeiramente as mechas, ou pastilhas de melanina, não expostas à radiação, foram medidas como 'padrão'. Depois, estes mesmos materiais foram irradiados, e após intervalos regulares de tempo, medidos como 'amostras' em relação aos padrões inicialmente medidos.

Antes de cada medida, as mechas foram deixadas na sala do equipamento durante 24h à umidade relativa de 50% e temperatura de cerca de 25°C para evitar erros nas medidas de DL*. Nos resultados com esta técnica, consideramos significativos os valores de DE* maiores que 1,0, pois valores menores que este podem ser obtidos devido à variabilidade da própria mecha de cabelo e não do tratamento aplicado a ela, como já foi observado pelo nosso grupo de pesquisa⁷⁵. Os valores de diferença de cor para o tempo zero, apresentados nos resultados desta tese, demonstram esta variabilidade. Os mesmos foram obtidos medindo-se as mechas, ou pastilhas de melanina, ambas não irradiadas, como amostras em relação aos respectivos padrões, também não irradiados.

3.7 Medidas de cor em diferentes regiões do córtex

Visando verificar se a coloração amarela do cabelo branco era originária de alguma região específica do mesmo, mais próxima da cutícula ou do córtex, 0,1 g das amostras controle ou irradiadas deste cabelo foi colocada num tubo termo retrátil com o auxílio de uma linha e agulha de costura. O tubo foi aquecido por 2 min em uma chapa quente à 50°C e os cortes transversais das mechas foram obtidos utilizando-se uma lâmina de aço nova e limpa com álcool.

Os cortes foram observados num estereo-microscópio Leica MZ 12,5. As condições de operação do equipamento foram: luz transmitida; iluminação superior e inferior 4,0; tempo de exposição 200 ms; lente ocular 16x, lente objetiva 1x. Os parâmetros L*, a* e b* das imagens obtidas foram medidos utilizando o software Adobe Photoshop versão 6.1, posicionando o cursor em diferentes regiões do fio.

Tanto para os fios controle quanto para os irradiados, foram obtidos valores de parâmetros de cor similares em todas as regiões do cabelo, o que não permitiu fazer uma correlação da cor amarela com qualquer região específica do fio. As imagens obtidas utilizando esta técnica são mostradas nos anexos.

3.8 Medidas de fluorescência

Os espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro QuantaMaster modelo QM-1 PTI. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 280 nm em todas as medidas. O espectro de emissão foi obtido para a faixa de 300 a 700 nm. Os seguintes procedimentos foram adotados:

a) A mecha de cabelo foi colocada entre duas placas de quartzo, posicionadas verticalmente em frente ao suporte para cubeta, para obtenção dos espectros. Utilizando-se este procedimento, observou-se que ocorria muita alteração nos espectros em função da posição da mecha.

b) Melhoraram-se as medidas no fluorômetro, alterando o suporte para colocar as mechas. As mechas foram colocadas entre duas placas de quartzo, que agora foram apoiadas horizontalmente num suporte com sistema para direcionar as mechas. Garantiu-se que todos os espectros fossem obtidos com o cabelo na mesma posição. Para garantir que uma quantidade próxima de cabelo fosse analisada para as diferentes amostras, colou-se o cabelo em fita dupla face. Apenas a quantidade colada na fita foi utilizada para a obtenção dos espectros. Observou-se, entretanto, que os espectros são muito dependentes da quantidade de cabelo, mesma que a variação na quantidade seja baixa.

c) Para garantir a reprodutibilidade dos espectros e que o experimento fosse realizado de forma quantitativa, soluções dos cabelos foram preparadas para refazer as medidas no fluorômetro. Para tanto, dissolveu-se 0,05g de cada amostra de cabelo em 50g de solução 2M de Hidróxido de Sódio (NaOH). Assim, a concentração final de cabelo em solução foi 0.1% (m/m). As amostras foram deixadas em repouso por um período de 12h e depois em agitação por 1h. A seguir, as amostras foram filtradas com papel de filtro. A solução resultante foi utilizada para obtenção dos espectros de fluorescência. Os espectros de fluorescência destas amostras foram comparados com aqueles obtidos para soluções do aminoácido triptofano (L-Triptophan - Sigma-Aldrich) em água e em uma solução de NaOH 2M, bem como

da melanina *Sepia officinalis* em solução de NaOH 2M.

3.9 Medidas de radicais livres

Para quantificar os radicais livres formados no cabelo e na melanina após irradiação em diferentes faixas de comprimento de onda, utilizou-se uma solução de hidroxitereftalato de sódio (TA) como um absorvedor de anions radicais^{76, 77}. O tereftalato (sal dissódico, Merck) (TA) foi usado sem purificação prévia, sendo preparadas soluções 2,0 mM em tampão fosfato pH = 7,6. O 2-hidroxitereftalato (HTA), obtido da interação entre o TA e os radicais hidroxila, foram detectados por espectroscopia de fluorescência (sinais HTA: $\lambda_{\text{excitação}} = 315 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emissão}} = 425 \text{ nm}$).

Nestes ensaios foram utilizadas soluções de cabelo 0,1% (m/m) e melanina 0,003% (0.0015 g de melanina foi dissolvida em 50 g de solução NaOH 2 M). O pH das soluções foi ajustado para 7,6 através da adição de gotas de ácido hidrocloreídrico (HCl). A irradiação foi realizada utilizando uma lâmpada Philips 7748SEHJ, 24 V-250 W. A faixa de comprimentos de onda utilizada foi 320-800 nm e 400-800 nm, sendo a radiação UV filtrada com um filtro Schott, GG 400.

3.10 Espectroscopia no UV-VIS

Foram obtidos espectros de absorvância no UV-VIS de soluções de melanina *Sepia officinalis*, dos aminoácidos triptofano e tirosina, irradiadas e colocadas em estufa, bem como soluções do cabelo branco e do cabelo preto. Para a melanina, foram analisadas soluções de concentração 2% (m/m) e para os aminoácidos foram analisadas soluções 0,02%. Para ambos os cabelos se utilizaram soluções 0,1% (m/m). Para o cabelo branco foram preparadas também soluções 1,0% (m/m). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se Hidróxido de Sódio (NaOH) 2M.

3.11 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Foram obtidos espectros no infravermelho utilizando-se pastilhas de KBr de

amostras de melanina *Sepia officinalis* expostas à lâmpada de arco-xenônio e à radiação infravermelha (estufa) após sucessivos tempos. As pastilhas foram preparadas quantitativamente numa concentração de 2% de melanina, um valor médio da concentração de melanina no cabelo.

3.12 Medidas de propriedades mecânicas

Após diferentes intervalos de irradiação, foram retirados cerca de 20 fios de cada mecha de cabelo para a obtenção das curvas de tensão-deformação. Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 2000, utilizando-se corpos de prova de 5,0 mm, garras especiais para cabelo, célula de carga de 10 N e velocidade constante de 10 mm/min. Os fios foram rompidos a uma umidade relativa de 50% e temperatura de cerca de 25°C. Para a determinação do diâmetro, os fios de cabelo de cada amostra foram inicialmente deixados climatizando na sala do equipamento durante 24h. O diâmetro de cada fio foi medido com um micrômetro Mitutoyo, sendo a medida feita no meio do fio.

4 Resultados

4.1 Mudanças de cor nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho

Os ensaios de mudança de cor nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho foram realizados para verificar a influência da melanina na alteração de cor do cabelo, visto que o cabelo era da mesma cabeça. Ou seja, a variabilidade genética entre cabelos de diferentes indivíduos pode ser desconsiderada.

A Figura 13 mostra os valores obtidos para a diferença de cor total (DE^*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio. A Figura 14 mostra os resultados obtidos para a lâmpada de arco-xenônio. Observa-se que o perfil de mudança de cor após exposição à radiação total é o mesmo para as duas lâmpadas, a mudança nos fios pretos aumenta com o tempo de exposição, já os fios brancos tendem a uma constância na mudança de cor com o aumento do tempo de exposição. Na exposição à lâmpada de vapor de mercúrio, observa-se que os fios brancos apresentam uma mudança de cor maior na ausência da radiação UVB do que quando a mesma está presente no sistema.

A Figura 15 e a Figura 16 mostram, respectivamente, os valores obtidos para a diferença de luminosidade (DL^*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições às lâmpadas de mercúrio e de xenônio. Observa-se que tanto os fios brancos como os pretos ficam mais claros após qualquer condição de exposição. O clareamento dos fios pretos aumenta com o tempo, enquanto o dos fios brancos fica constante a partir de uma dose acumulada de aproximadamente 300 MJ/m^2 . O clareamento do cabelo branco, bem como sua maior significância na ausência da radiação UVB, são efeitos inesperados, visto que o mesmo não contém melanina.

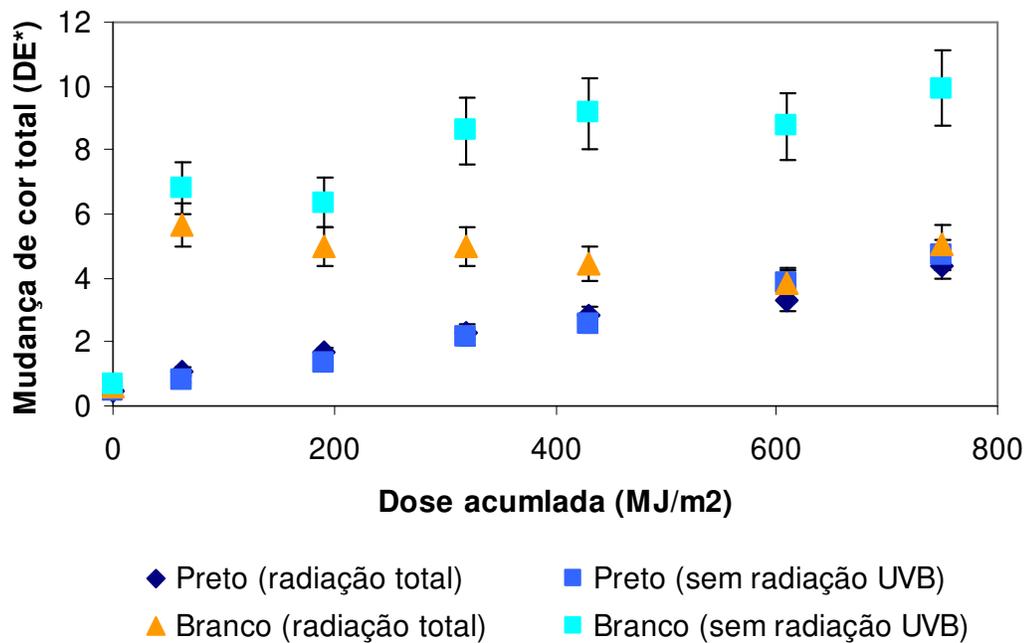


Figura 13: Diferença de cor total (DE*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).

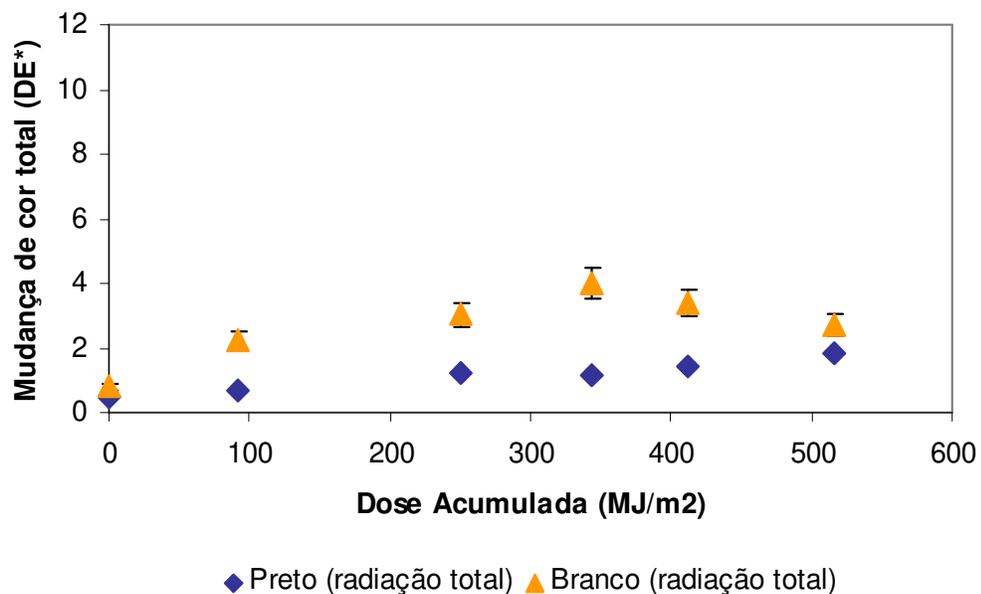


Figura 14: Diferença de cor total (DE*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de arco-xenônio (400 W).

Na Figura 17 e na Figura 18 são apresentados os valores obtidos para o parâmetro de diferença de cor vermelho-verde após exposição às lâmpadas de mercúrio e de xenônio, respectivamente. Observa-se que, em ambos os casos, os fios com melanina apresentam uma mudança de cor oposta aos fios sem melanina. Os fios pretos ficam mais vermelhos, enquanto os fios brancos se tornam menos vermelhos, indicando que diferentes estruturas do cabelo são foto-degradadas. O avermelhamento do cabelo aumenta com o tempo de exposição no cabelo preto, entretanto no cabelo branco a mudança para menos vermelho fica constante, conforme foi observado também no parâmetro DL*. Para ambos os cabelos, a mudança neste parâmetro é observada principalmente após exposição à lâmpada de vapor de mercúrio.

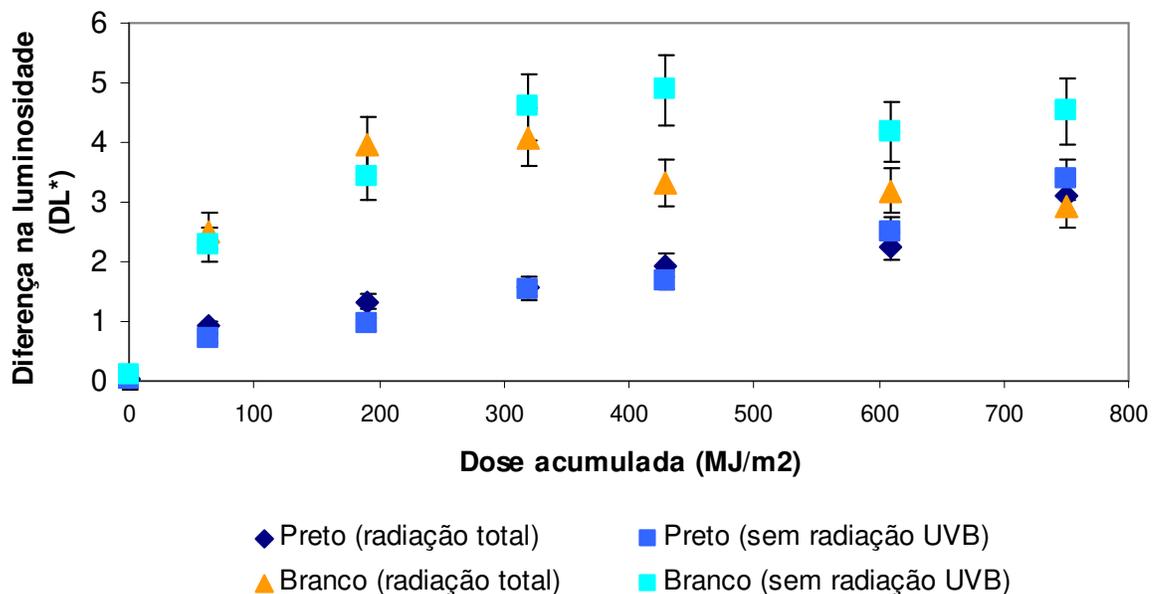


Figura 15: Diferença de luminosidade (DL*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).

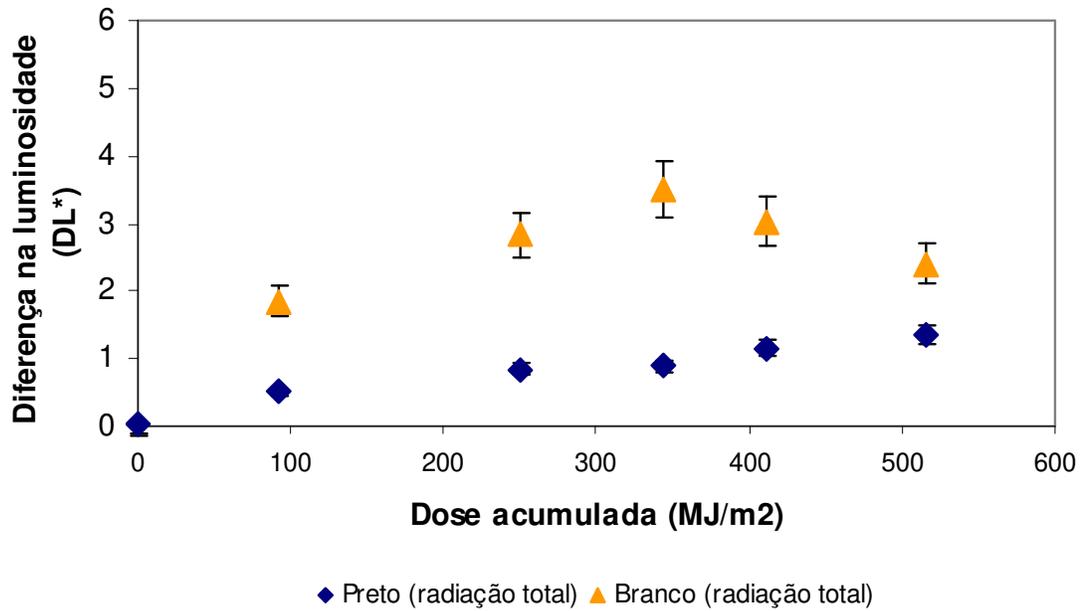


Figura 16: Diferença de luminosidade (DL*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de arco-xenônio (400 W).

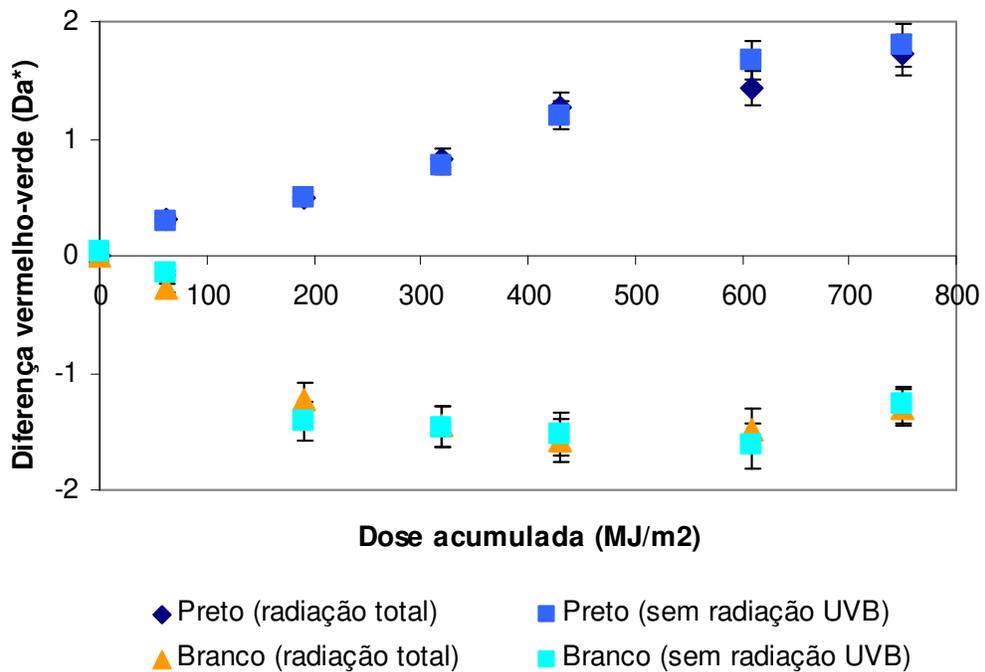


Figura 17: Diferença de cor no parâmetro vermelho-verde (Da*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).

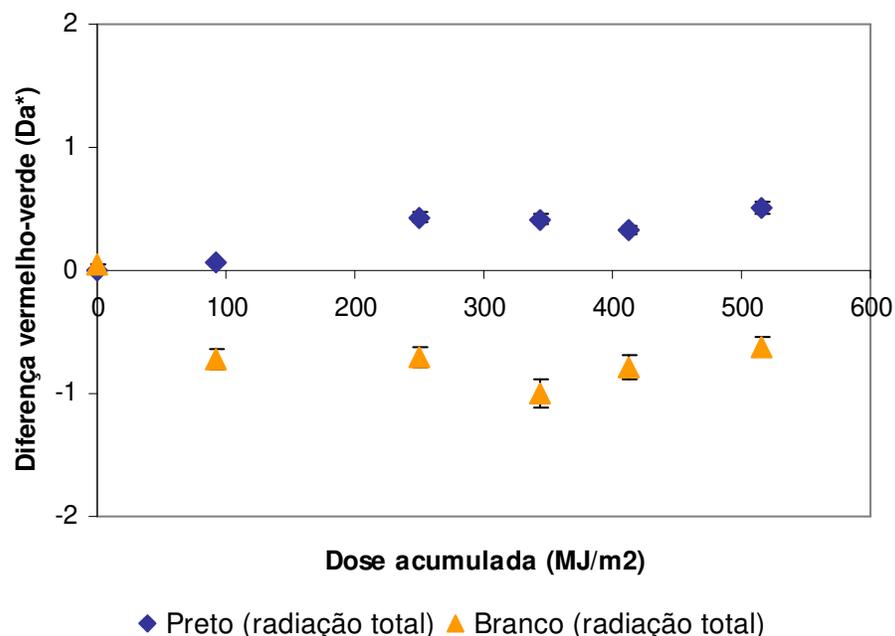


Figura 18: Diferença de cor no parâmetro vermelho-verde (Da^*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de arco-xenônio (400 W).

A Figura 19 e a Figura 20 mostram os valores obtidos para o parâmetro de diferença de cor amarelo-azul (Db^*). Observa-se que os fios pretos se tornam mais amarelos após exposição às duas lâmpadas. Os fios brancos se tornam significativamente menos amarelos após qualquer condição de exposição à lâmpada de vapor de mercúrio. Entretanto, após exposição à lâmpada de arco-xenônio, o cabelo se torna mais amarelo. Para verificar a causa deste amarelecimento, o cabelo branco foi exposto à lâmpada de arco-xenônio utilizando-se um filtro de água para a radiação infravermelha. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 21. O cabelo se tornou significativamente menos amarelo, indicando que o amarelecimento do mesmo é causado pela radiação infravermelha. Para comprovar este efeito do calor, mechas de cabelo branco foram colocadas em estufa a 50 ± 5 °C, temperatura similar à atingida pela lâmpada de arco-xenônio durante o tratamento foto-oxidativo. Os resultados obtidos para o parâmetro de amarelecimento (b^*) são mostrados na Figura 22. Observa-se um aumento neste parâmetro com o tempo de exposição, comprovando que a radiação infravermelha é a causa do amarelecimento do cabelo

branco. Para os cabelos com melanina, não é observada alteração no parâmetro Db^* , como mostrado na Tabela III.

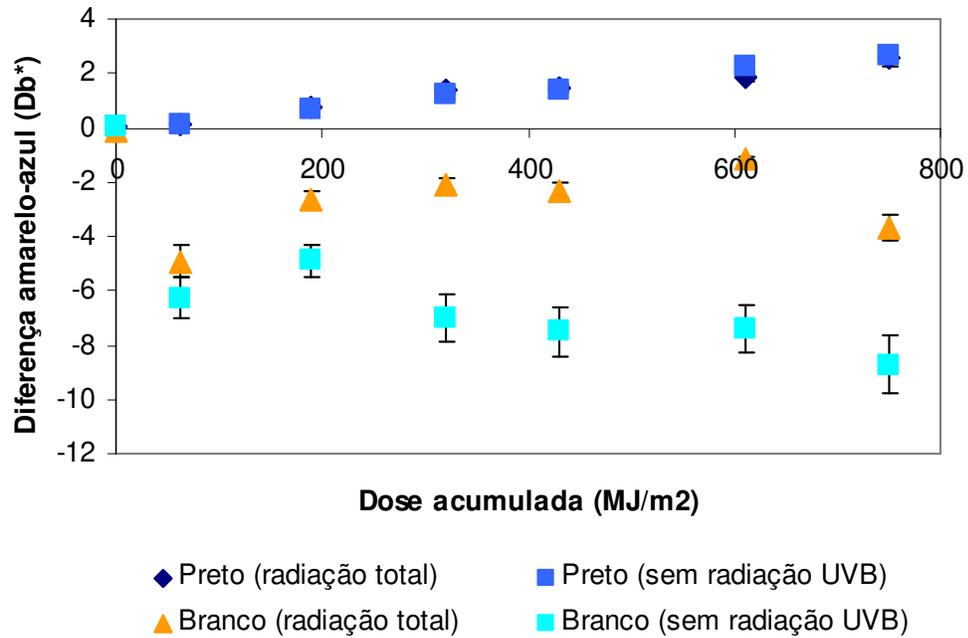


Figura 19: Diferença de cor no parâmetro amarelo-azul (Db^*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de vapor de mercúrio (125 W).

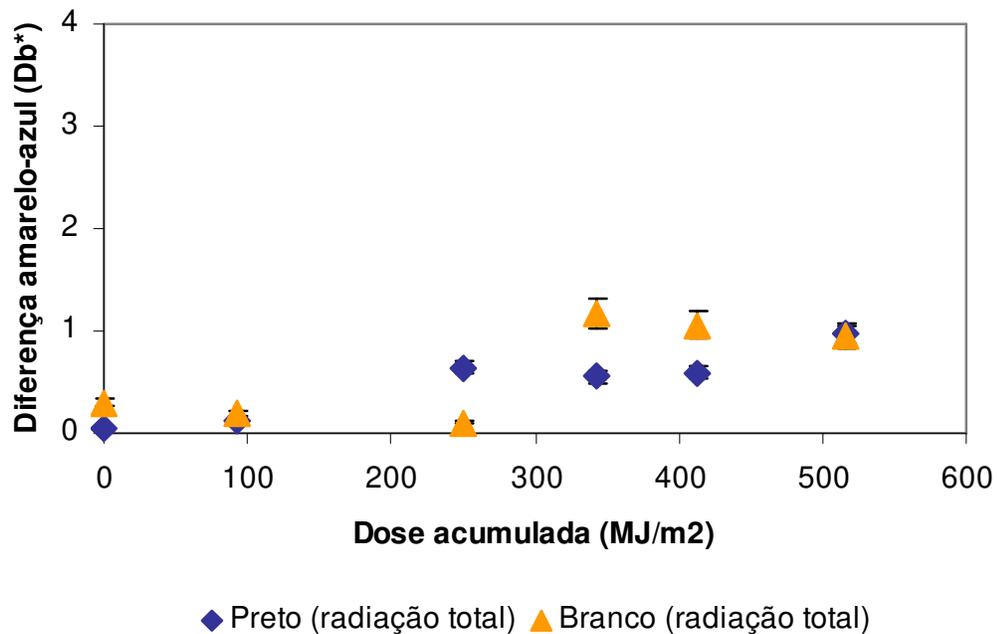


Figura 20: Diferença de cor no parâmetro amarelo-azul (Db^*) nos fios brancos e pretos do cabelo grisalho após sucessivas exposições à lâmpada de arco-xenônio (400 W).

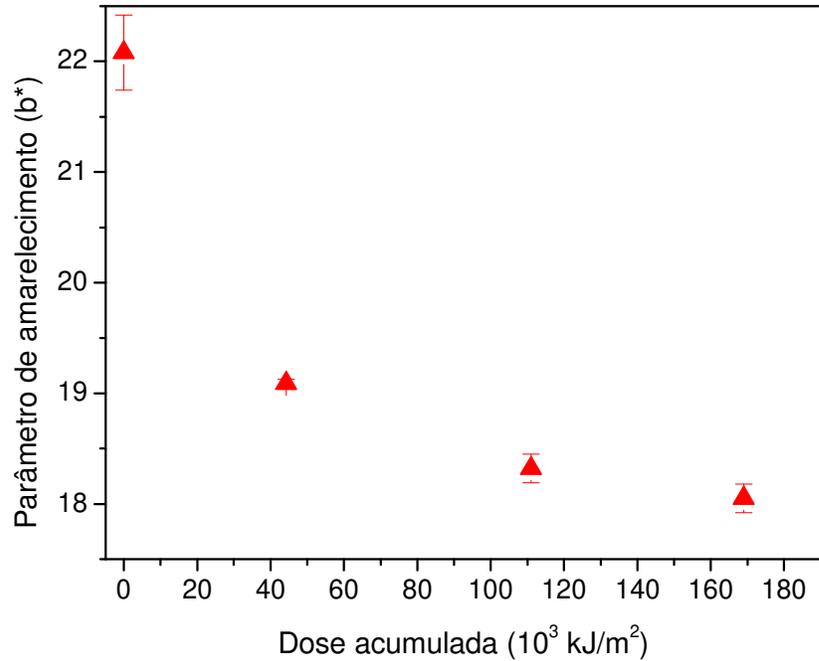


Figura 21: Parâmetro de amarelecimento (b^*) do cabelo branco após exposição às radiações ultravioleta e visível (radiação infravermelha foi filtrada) de uma lâmpada de arco-xenônio 400W.

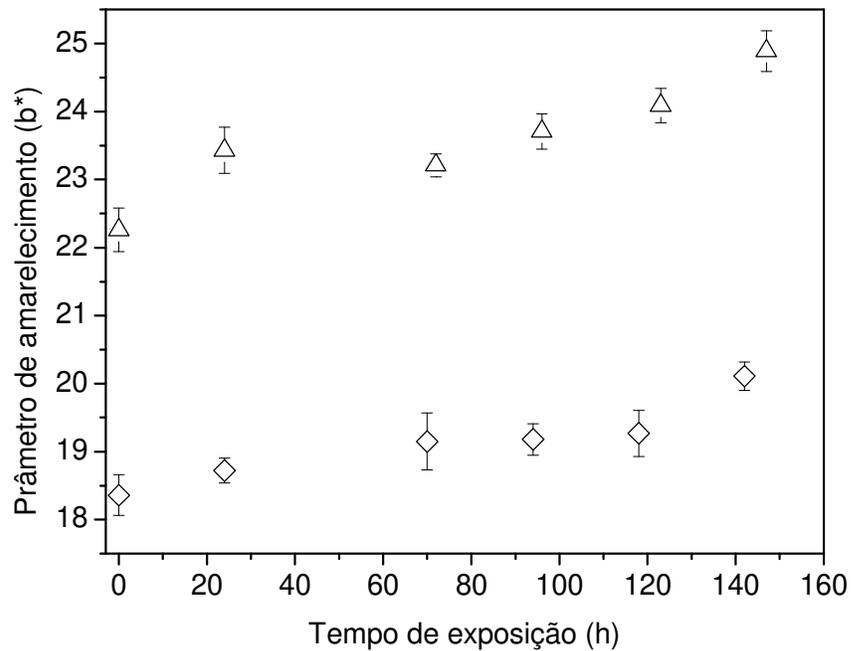


Figura 22: Parâmetro de amarelecimento (b^*) do cabelo branco após exposição ao calor (radiação infravermelha) de uma estufa a $50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. De cima para baixo: cabelo comum, cabelo padrão.

Tabela III: Diferença no parâmetro de cor amarelo-azul (Db^*) dos cabelos branco, loiro, ruivo e castanho-escuro após 150 h de exposição ao calor (radiação infravermelha) de uma estufa a $50 \pm 5^\circ C$.

Cabelo	Diferença de cor no parâmetro amarelo-azul (Db^*)
Branco	2,6
Loiro	0
Ruivo	0
Castanho-escuro	0

4.2 Mudança de cor da melanina *Sepia officinalis* (eumelanina)

Para verificar a mudança de cor que ocorre na eumelanina, amostras de melanina *Sepia officinalis* foram expostas à lâmpada de arco-xenônio ou colocadas em estufa em sucessivos tempos (os resultados mostrados são os descritos no procedimento 3.5. c).

A Figura 23 mostra os resultados de variação total de cor (DE^*) para a melanina colocada em estufa e a Figura 24 os resultados obtidos para a melanina exposta à lâmpada de arco-xenônio. Da Figura 25 até a Figura 30 são mostrados os resultados dos parâmetros de cor DL^* , Da^* e Db^* para a melanina nas mesmas condições.

Observa-se que, tanto após exposição à estufa quanto à lâmpada de arco-xenônio, o perfil dos gráficos é muito próximo. Estes resultados são inesperados, visto que nenhum dos cabelos pigmentados expostos à estufa apresentou mudança de cor significativa em nenhum dos parâmetros de cor. Na exposição à radiação da lâmpada, os cabelos pigmentados também não apresentaram, em nenhum momento, diminuição no parâmetro de variação total de cor (DE^*), conforme foi observado para a melanina. Deste modo, conclui-se que a melanina de *Sepia* não é o sistema mais indicado para avaliar a mudança de cor causada na melanina do cabelo, nas condições de irradiação propostas.

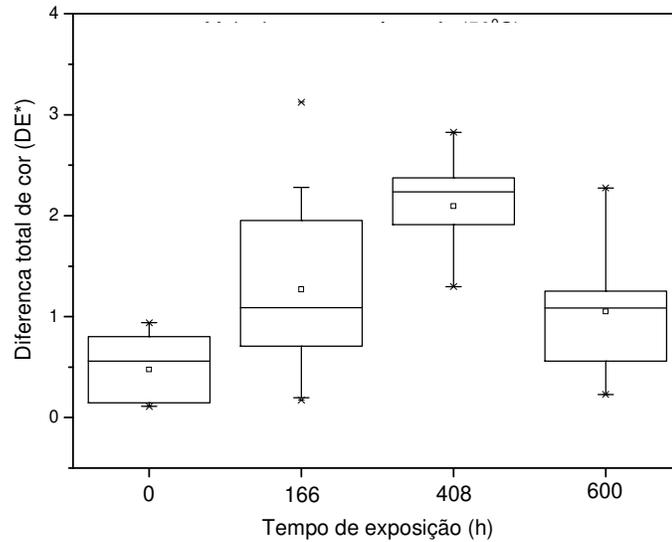


Figura 23: Diferença de cor total (DE*) obtida para a melanina *Sepia officinalis* após sucessivos tempos de exposição à estufa (50°C).

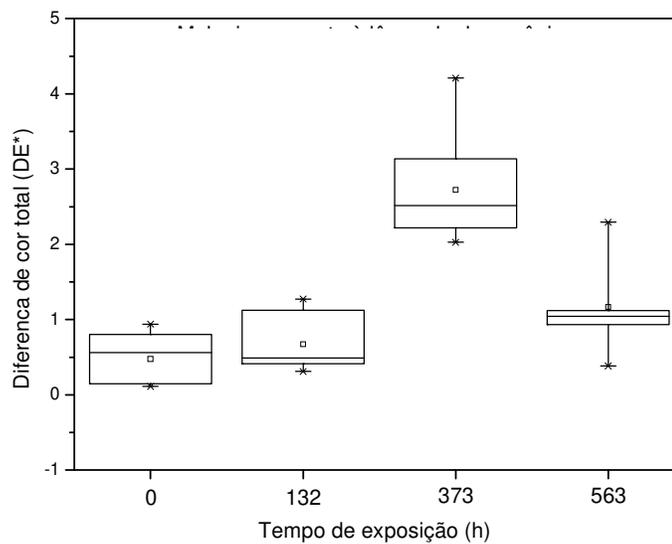


Figura 24: Diferença de cor total (DE*) obtida para a melanina *Sepia officinalis* após sucessivos tempos de exposição à lâmpada de arco-xenônio.

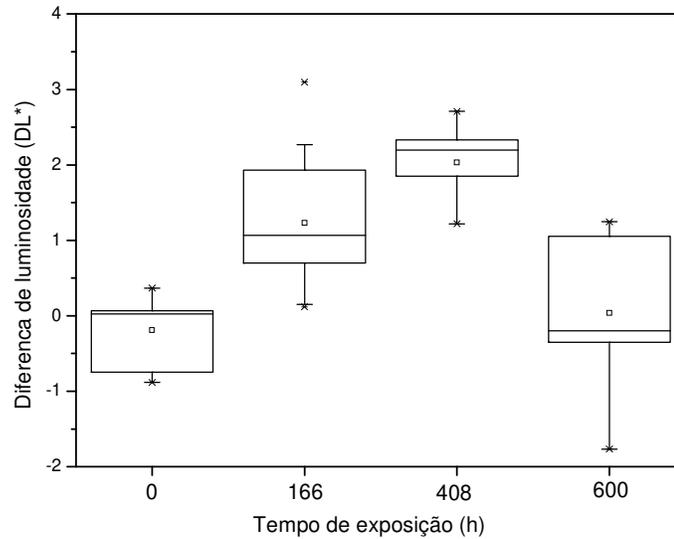


Figura 25: Diferença de luminosidade (DL*) obtida para a melanina *Sepia officinalis* após sucessivos tempos de exposição à estufa (50°C).

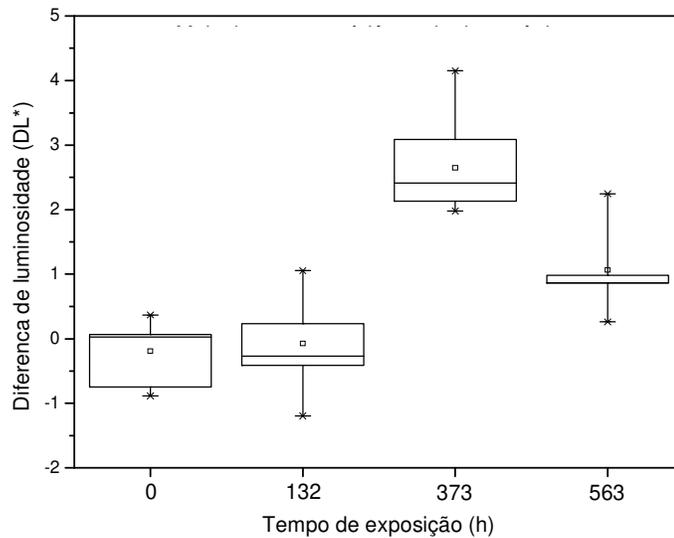


Figura 26: Diferença de luminosidade (DL*) obtida para a melanina *Sepia officinalis* após sucessivos tempos de exposição à lâmpada de arco-xenônio.

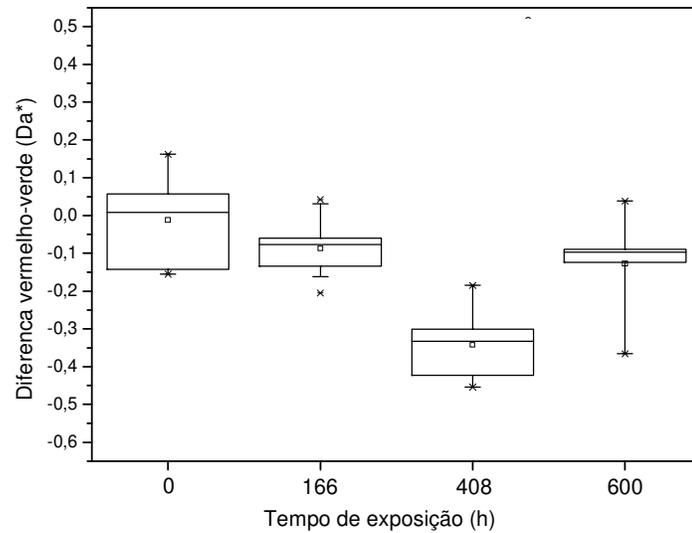


Figura 27: Diferença no parâmetro vermelho-verde (Da^*) obtida para a melanina *Sepia officinalis* após sucessivos tempos de exposição à estufa (50°C).

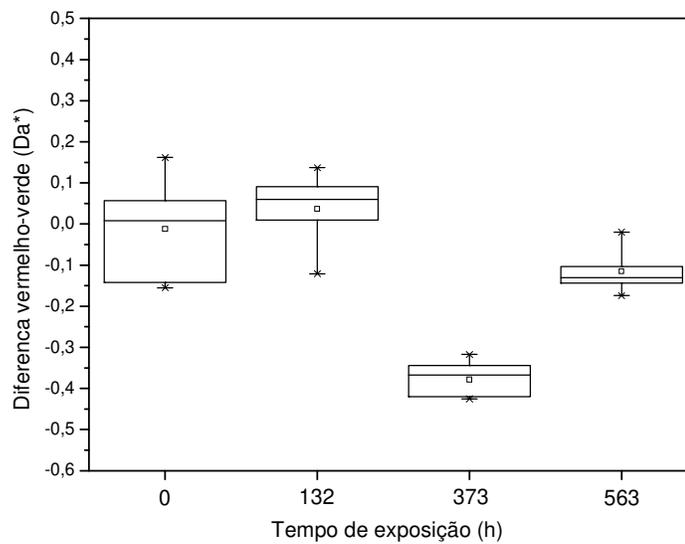


Figura 28: Diferença no parâmetro vermelho-verde (Da^*) obtida para a melanina *Sepia officinalis* após sucessivos tempos de exposição à lâmpada de arco-xenônio.

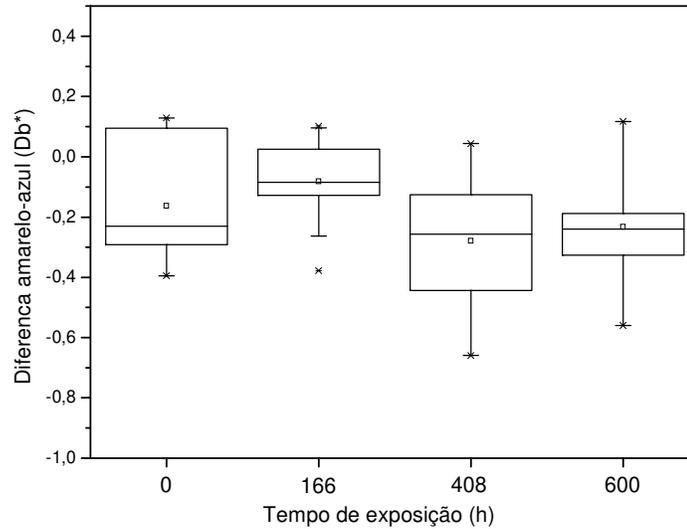


Figura 29: Diferença no parâmetro amarelo-azul (Db*) obtida para a melanina *Sepia officinalis* após sucessivos tempos de exposição à estufa (50°C).

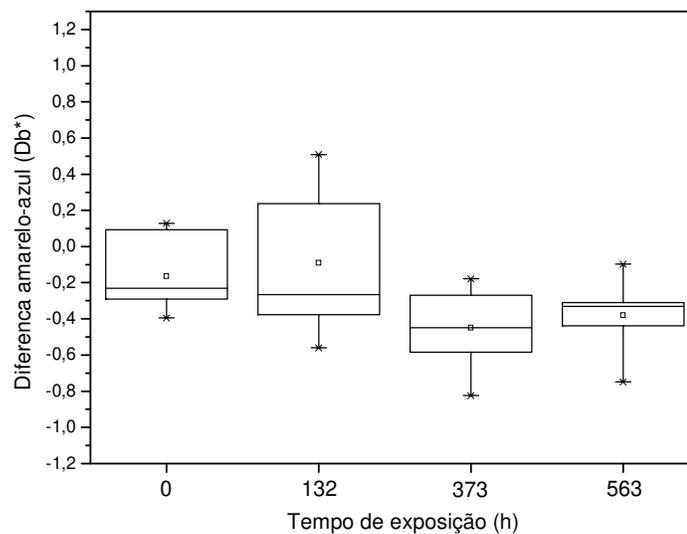


Figura 30: Diferença no parâmetro amarelo-azul (Db*) obtida para a melanina *Sepia officinalis* após sucessivos tempos de exposição à lâmpada de arco-xenônio.

4.3 Mudanças de cor em cabelos padrão pigmentados

O estudo de cabelos com diferentes pigmentações foi realizado para verificar a influência da quantidade total e tipo de melanina na mudança de cor causada pela foto-exposição. A Figura 31 mostra os valores do parâmetro de diferença de cor total (DE*) e seus respectivos desvios obtidos para os cabelos castanho-escuro, loiro e

ruivo expostos às radiações (UV + VIS + IV) ou (UVA + VIS + IV) da lâmpada de vapor de mercúrio. Da mesma forma que já observado para o cabelo grisalho, os cabelos pigmentados mudam mais de cor na ausência da radiação UVB. Para ambas as condições de exposição, os cabelos apresentaram aumento da mudança de cor com o aumento do tempo de exposição. Nem mesmo o cabelo loiro, que é o mais claro entre estes cabelos, apresentou um patamar de mudança de cor, como observado para o cabelo branco.

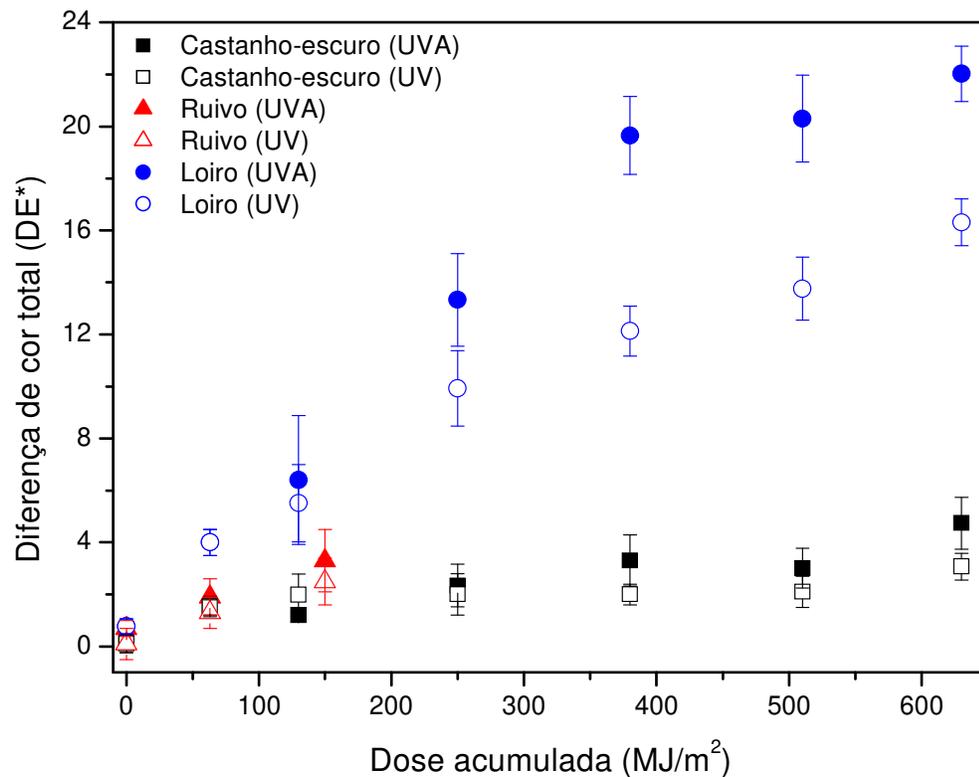


Figura 31: Valores do parâmetro de diferença de cor total (DE*), para os cabelos loiro, castanho-escuro e ruivo, expostos às radiações (UV+VIS+IV) ou (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W. Valores de referência interna: Loiro UV: $L^*=50,0$; $a^*=6,5$; $b^*=19,5$; Loiro UVA: $L^*=50,3$; $a^*=6,4$; $b^*=20,5$; Castanho escuro UV: $L^*=21,9$; $a^*=3,8$; $b^*=3,4$; Castanho escuro UVA: $L^*=22,4$; $a^*=3,3$; $b^*=3,6$; Ruivo UV: $L^*=30,6$; $a^*=9,4$; $b^*=14,1$; Ruivo UVA: $L^*=30,1$; $a^*=9,2$; $b^*=14,0$.

A Figura 32 mostra os valores do parâmetro de diferença de luminosidade (DL*). Este parâmetro foi o que mais contribuiu para a alteração total de cor de todos os cabelos avaliados, sendo observado um clareamento dos mesmos. Para o

cabelo loiro, observou-se um aumento nos valores deste parâmetro com o tempo de exposição, para as duas condições de irradiação. Já para o cabelo castanho escuro, observou-se uma constância nos valores deste parâmetro para o cabelo exposto à radiação UV, numa dose acumulada superior a 300 MJ/m². Na ausência da radiação UVB, ocorreu um aumento de DL* com o aumento do tempo de exposição.

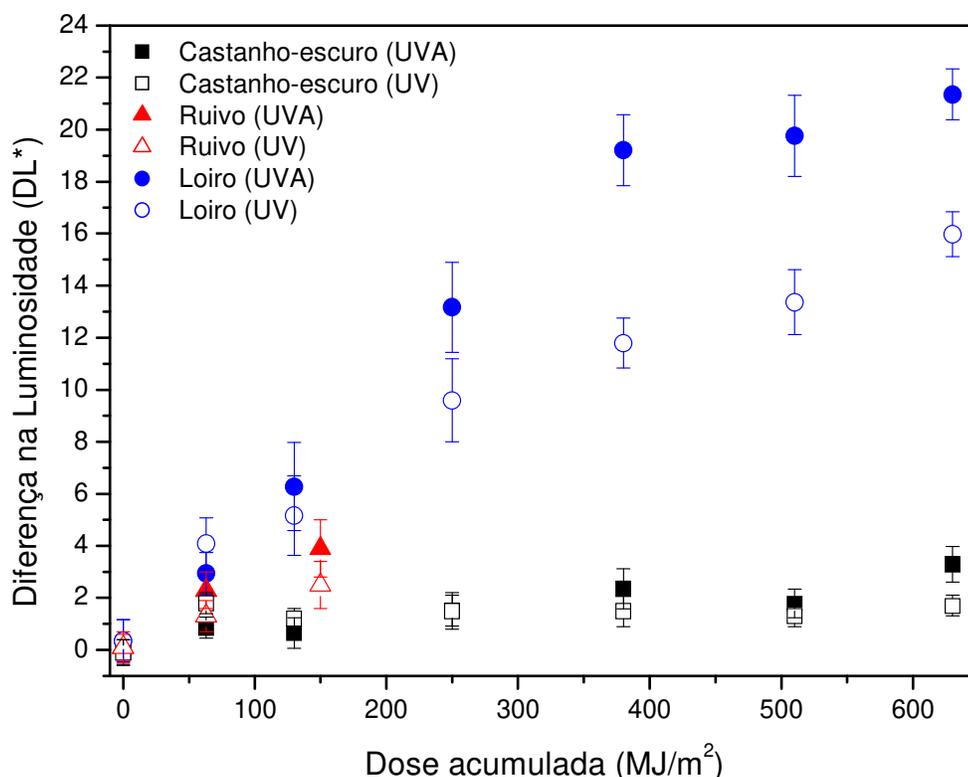


Figura 32: Valores do parâmetro de diferença de luminosidade DL* para os cabelos loiro, castanho-escuro e ruivo, expostos às radiações (UV+VIS+IV) ou (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.

Após foto-oxidação, observou-se também uma contribuição significativa dos parâmetros Da* e Db* para a mudança de cor, cujas tendências de mudança dependem da cor do cabelo. Os resultados do parâmetro de cor Da* (coordenada vermelho-verde) mostrados na Figura 33 mostram que os cabelos loiro e castanho escuro apresentam tendências de mudança de cor opostas. O cabelo loiro fica menos vermelho após foto-oxidação, e este efeito aumenta com o aumento do tempo de exposição, sendo maior na ausência da radiação UVB. Já o cabelo castanho escuro

fica mais vermelho com o aumento do tempo de exposição nas duas condições de exposição. Da mesma forma que para o cabelo loiro, este efeito é maior na ausência da radiação UVB.

Para os valores do parâmetro de diferença de cor Da^* (coordenada amarelo-azul), mostrados na Figura 34, observa-se que o cabelo loiro fica mais amarelo quando exposto à radiação UV. Quando a radiação UVB está ausente no sistema. O cabelo fica significativamente menos amarelo, sendo esta alteração mais notável após uma dose acumulada de 300 MJ/m^2 . Já o cabelo castanho escuro fica mais amarelo quando exposto às duas condições de irradiação, a radiação UVA contribuindo mais para este amarelecimento.

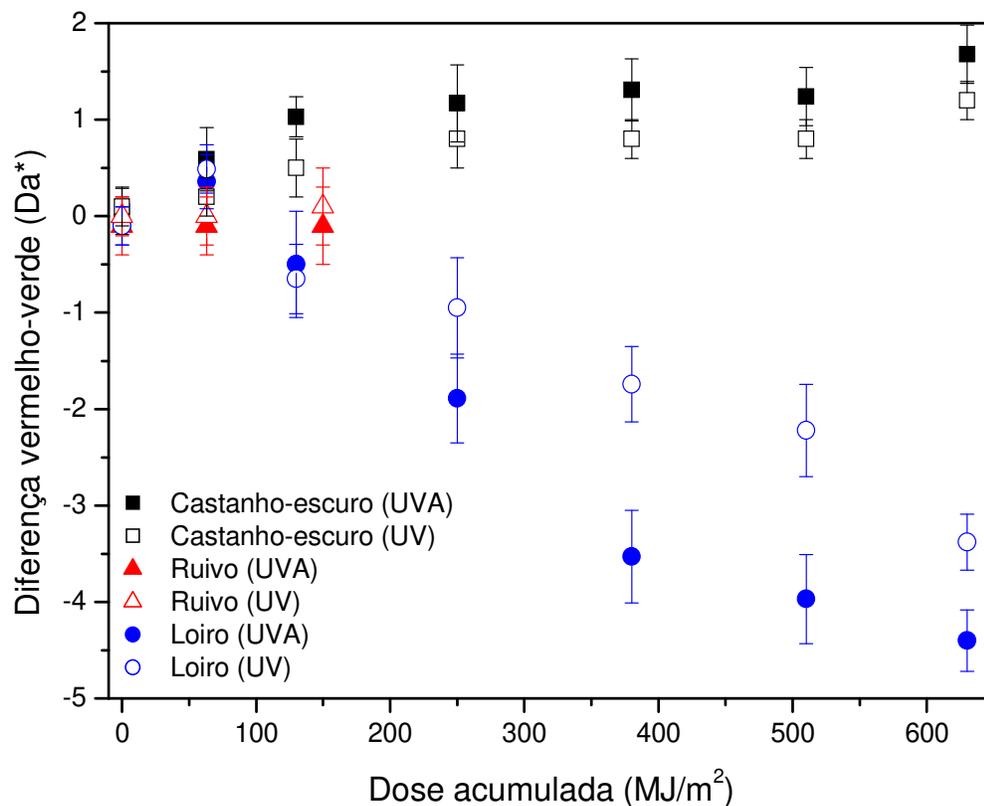


Figura 33: Valores do parâmetro de diferença de cor vermelho-verde (Da^*), para os cabelos loiro, castanho-escuro e ruivo, expostos às radiações (UV+VIS+IV) ou (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.

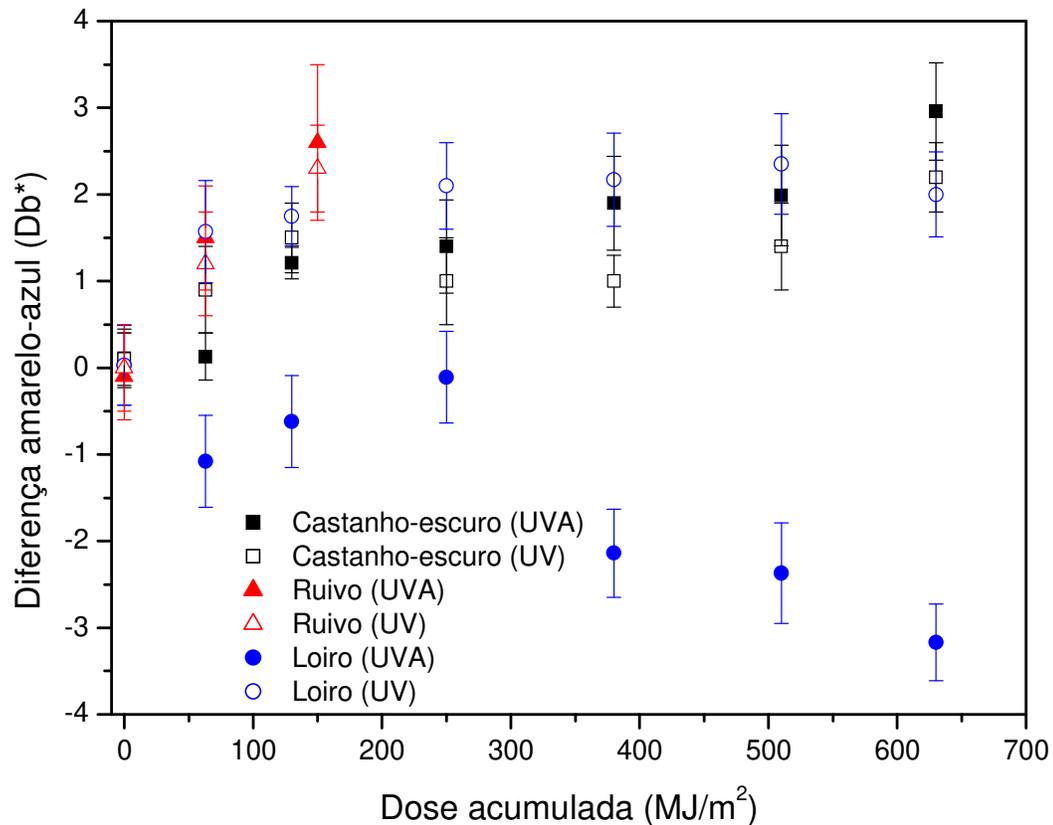


Figura 34: Valores do parâmetro de diferença de cor amarelo-azul (Db^*), para os cabelos loiro, castanho-escuro e ruivo, expostos às radiações (UV+VIS+IV) ou (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.

4.4 Mudança de cor nos cabelos após oxidação química

A Tabela IV mostra os resultados de mudança de cor dos cabelos branco, loiro, castanho-escuro e ruivo após oxidação química com uma solução de peróxido de hidrogênio durante 24 h.

Comparativamente ao tratamento foto-oxidativo, todos os cabelos também ficam mais claros após a oxidação química. O cabelo branco apresenta as mesmas tendências de cor, ou seja, fica menos vermelho e menos amarelo. O cabelo castanho-escuro também apresenta tendências similares, tornando-se mais vermelho e mais amarelo. O cabelo ruivo se torna mais amarelo, da mesma forma que na foto-oxidação, e mais vermelho, sendo que este parâmetro não foi possível avaliar no

tratamento foto-oxidativo. Já o cabelo loiro apresentou, no parâmetro Da^* , uma tendência de cor oposta à observada após foto-oxidação, tornando-se mais vermelho. Similarmente à foto-exposição na presença de radiação UVB, este cabelo ficou mais amarelo.

Observa-se também que os cabelos pigmentados castanho-escuro e ruivo apresentam uma alteração bem mais significativa em Da^* e Db^* do que as observadas após foto-oxidação. Já o cabelo loiro apresenta um valor de Db^* próximo ao observado após exposição à lâmpada e um valor de Da^* baixo, quando comparado aos outros cabelos pigmentados.

Tabela IV: Alterações de cor para os cabelos branco, loiro, castanho-escuro e ruivo após oxidação química com peróxido de hidrogênio por 24h. Mecha única e quintuplicata de medida.

Cabelo	DL*	Da*	Db*	DE*
Branco	4,7 ± 0,5	-1,1 ± 0,3	-4,5 ± 0,2	6,6 ± 0,5
Loiro	7,0 ± 0,5	0,9 ± 0,2	3,2 ± 0,2	7,7 ± 0,5
Castanho-escuro	4,1 ± 0,5	4,0 ± 0,3	7,0 ± 0,5	9,0 ± 0,5
Ruivo	6,2 ± 0,5	2,6 ± 0,3	7,9 ± 0,4	10,4 ± 0,5

Valores de referências internas: Branco ($L^*=79,4$, $a^*=1,9$, $b^*=22,2$), Loiro ($L^*=49,3$, $a^*=7,5$, $b^*=21,3$), Castanho-escuro ($L^*=22,3$, $a^*=4,4$, $b^*=4,9$), Ruivo ($L^*=28,6$, $a^*=9,2$, $b^*=12,9$).

Tanto para a foto-oxidação quanto para a oxidação química, o principal produto de reação das proteínas mencionado na literatura é a oxidação da cistina com formação de ácido cistéico. Assim, é esperado que o cabelo branco que é isento de melanina, apresente mudanças de cor similares nos dois processos. Assim como no tratamento foto-oxidativo, o parâmetro Db^* apresenta alteração mais significativa do que o parâmetro Da^* .

4.5 Medidas de fluorescência

A Figura 35 mostra os espectros de fluorescência obtidos para os diferentes cabelos, sem tratamento, bem como soluções de melanina e de triptofano. O objetivo da obtenção destes espectros foi verificar a existência de diferenças entre os mesmos bem como alterações que poderiam ser causadas após o tratamento foto-oxidativo. Observamos que a melanina e o triptofano apresentam espectros similares. Inclusive são indistinguíveis dos espectros de todos os cabelos estudados.

Na Figura 36, os espectros de fluorescência dos cabelos oxidados são mostrados. Como esperado, observamos uma maior emissão para os cabelos com menor quantidade de melanina. Comparando-se os espectros de fluorescência dos cabelos quimicamente oxidados com peróxido de hidrogênio com os dos cabelos virgens, observa-se uma diminuição da banda de emissão em 500 nm, indicando uma destruição dos compostos que emitem nesta região do espectro. Esta mudança, entretanto, é similar para o cabelo branco e para os cabelos pigmentados, sendo que a descoloração causa mudanças de cor opostas nestes cabelos. Então, apesar dos espectros de fluorescência ser similares, os produtos da oxidação são diferentes: no cabelo pigmentado eles emitem no amarelo enquanto no cabelo branco os cromóforos que emitiram no amarelo são degradados, apesar de não ser possível ver esta diferenciação nos espectros de fluorescência.

Na Figura 37, observamos os espectros de fluorescência do cabelo branco exposto a diferentes condições. Os espectros do cabelo branco irradiado em diferentes condições são similares, sendo que a emissão é menor para o cabelo exposto à lâmpada de vapor de mercúrio na presença de radiação UVB.

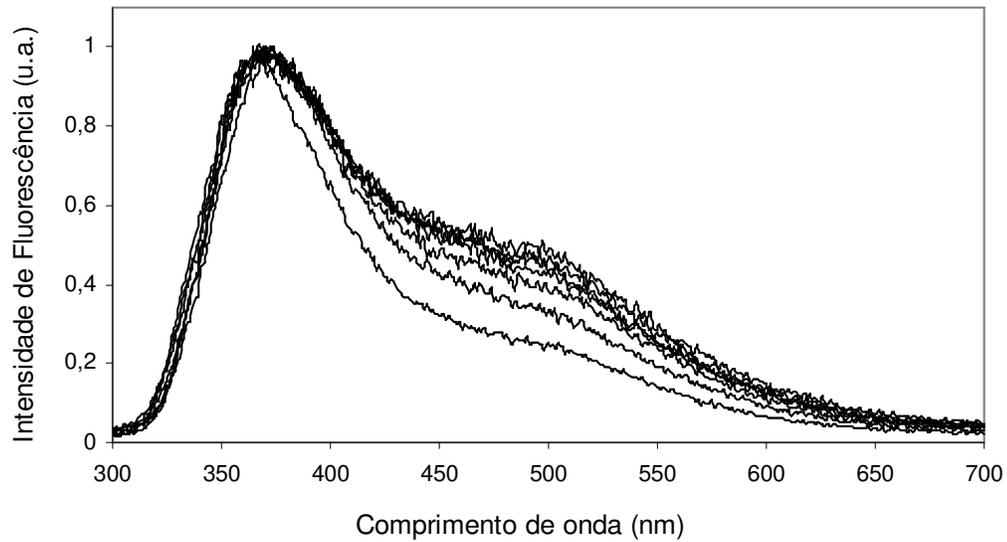


Figura 35: Espectros de fluorescência obtidos para diferentes cabelos virgens, soluções de melanina e de triptofano. De cima para baixo: cabelos castanho-escuro, ruivo, loiro e branco, solução de melanina em NaOH 2M, solução de triptofano em NaOH 2M e solução de triptofano em água.

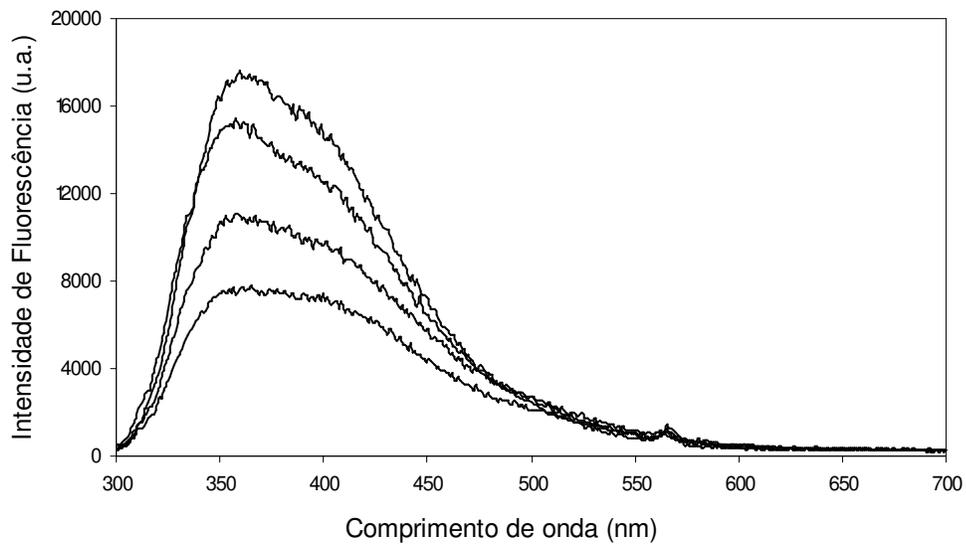


Figura 36: Espectros de fluorescência para diferentes cabelos oxidados com peróxido de hidrogênio por 24 h. De cima para baixo: branco, loiro, ruivo e castanho-escuro.

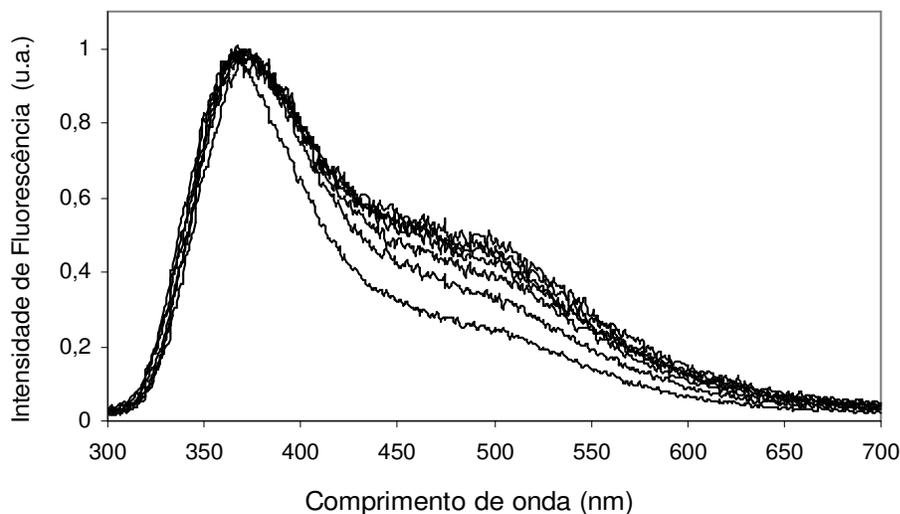


Figura 37: Espectros de fluorescência do cabelo branco irradiado com a lâmpada de vapor de mercúrio ou de arco-xenônio. De cima para baixo: cabelo virgem, (UV + VIS + IV) lâmpada de arco-xenônio, (UVA+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio, e (UV+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio.

4.6 Medidas de radicais livres

A Figura 38 mostra as medidas de radicais livres realizadas para a melanina em sucessivos tempos de foto-oxidação. Observa-se um aumento na geração de radicais livres a partir de 1 h de exposição. Para o cabelo preto, as medidas de radicais livres após sucessivos tempos de irradiação, são mostradas na Figura 39. Observa-se que as intensidades de fluorescência obtidas para o cabelo aumentam com o tempo de exposição, entretanto este aumento é pouco significativo se comparado com as mudanças de intensidade observadas para a melanina.

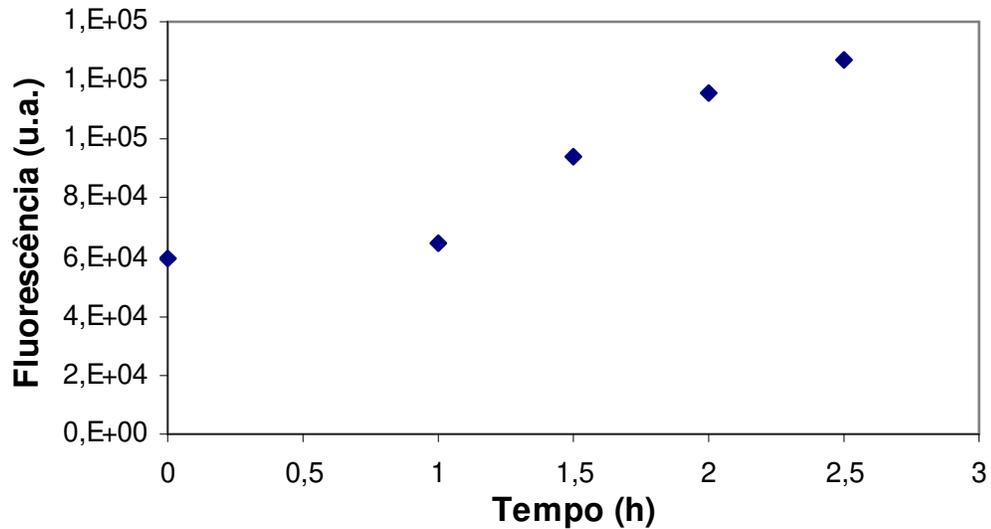


Figura 38: Medidas de formação do composto 2-hydroxitereftalato (HTA) obtidas para a melanina *Sepia officinalis*. $\lambda_{\text{emissão}} = 337 \text{ nm}$.

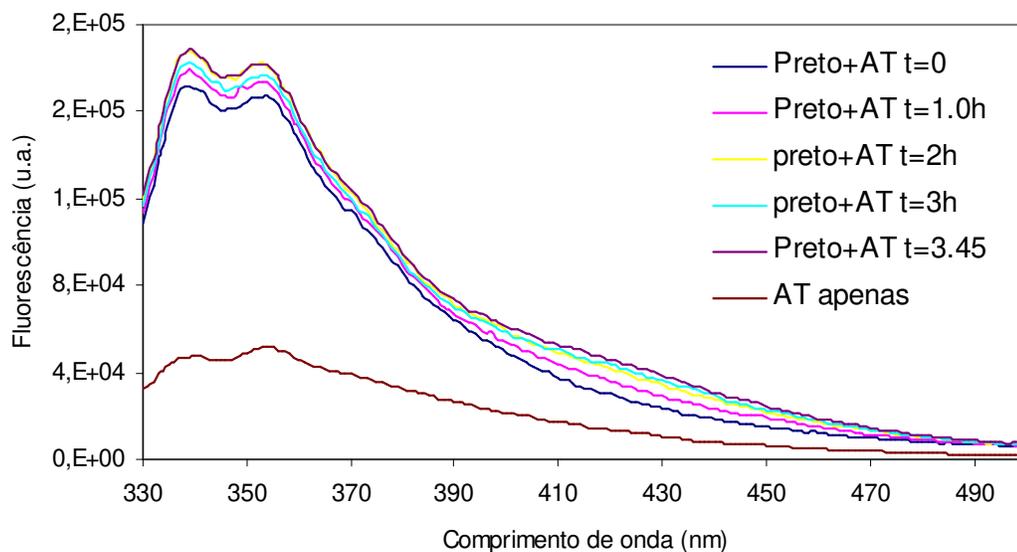


Figura 39: Medidas de formação do composto 2-hydroxitereftalato (HTA) obtidas para o cabelo preto.

4.7 Medidas de absorvância da melanina e dos aminoácidos

Foram obtidos espectros de absorvância no UV-VIS da melanina e nos principais aminoácidos do cabelo suscetíveis à foto-degradação, bem como dos cabelos controle e foto-oxidados, visando verificar as mudanças ocorridas nos

mesmos após irradiação e correlacionar estas medidas com a mudança de cor observada nos cabelos. A Figura 40 mostra as medidas de absorvância para a melanina colocada em estufa à 50°C durante 285 e 600 h, bem como os resultados obtidos para a melanina não-exposta (controle). Observa-se que ocorre uma mudança significativa nos valores de absorvância após exposição à estufa, sendo maior nos comprimentos de onda mais baixos. A partir de 550 nm, os valores de absorvância são similares aos da melanina controle. Observa-se também que a melanina não apresenta um aumento nos valores de absorvância com o aumento do tempo de exposição.

A Figura 41 mostra os valores de absorvância para a melanina exposta à lâmpada de arco-xenônio por diferentes tempos e para a melanina controle. Contrariamente ao observado após exposição à estufa, os valores de absorvância mudam significativamente com o tempo de irradiação. Quanto maior o tempo de irradiação, maiores são os valores de absorvância obtidos. Da mesma forma que na exposição à estufa, estas diferenças são percebidas entre 250 e 550 nm.

Como esperado, nos espectros observamos que a melanina não apresenta picos de absorção, mas sim um espectro contínuo, cuja absorvância diminui com o comprimento de onda. Tanto após exposição à estufa quanto à lâmpada, observamos que a absorção na região do azul (435-480 nm) aumenta, deste modo poderíamos esperar uma diminuição na intensidade da cor azul e maior observação da cor amarela após a foto-degradação da melanina. Do mesmo modo, deveríamos ter uma percepção maior da cor vermelha, visto que a absorção do verde-azulado (490-500 nm) também é significativa. Na região do vermelho (650-780 nm), por outro lado, perceberíamos menos esta mudança na intensidade da cor, ou seja, a cor verde não deveria ser tão perceptível aos nossos olhos. Estes resultados são coerentes com as mudanças nos parâmetros de cor observados para os cabelos pigmentados após foto-oxidação, com exceção do desamarelamento do cabelo loiro obtido na ausência da radiação UVB.

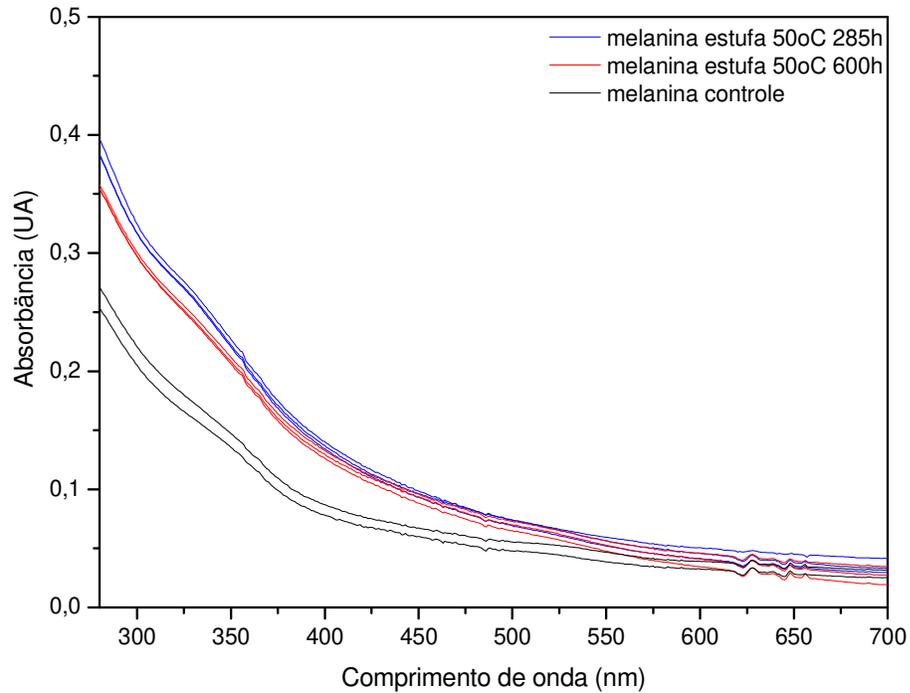


Figura 40: Medidas de absorvância da melanina controle e exposta à radiação infravermelha da estufa em diferentes tempos.

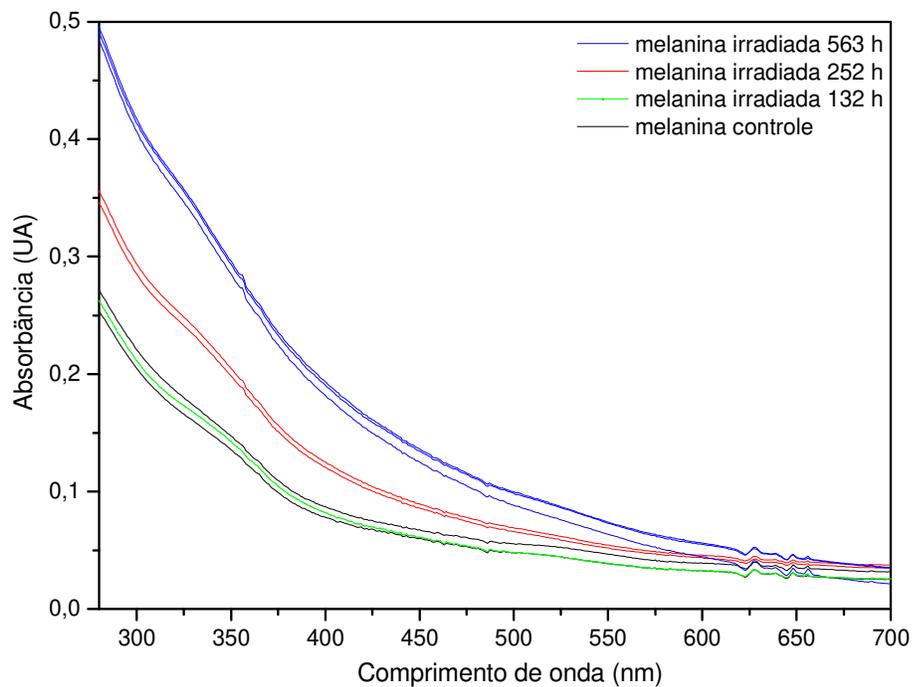


Figura 41: Medidas de absorvância da melanina não-irradiada (controle) e irradiada com lâmpada de arco-xenônio em diferentes tempos.

A Figura 42 mostra os valores de absorvância do aminoácido triptofano após exposição à lâmpada de arco-xenônio em diferentes tempos. Observa-se que após 252 h de exposição, foram obtidos valores de absorvância maiores em relação ao controle. Com o aumento do tempo de exposição, esta absorvância ficou menor do que o controle. Como o triptofano absorve apenas na região do ultravioleta, e nenhum pico de absorção na região do visível foi identificado após foto-exposição deste aminoácido, não é possível fazer uma correlação da degradação do mesmo com as mudanças de cor observadas no cabelo.

A Figura 43 mostra as medidas de absorvância obtidas para o triptofano após exposição do mesmo à estufa. Observa-se um aumento da absorvância comparado à amostra não irradiada. Da mesma forma que para a melanina, observamos que este aumento na absorvância não aumenta com o tempo de exposição.

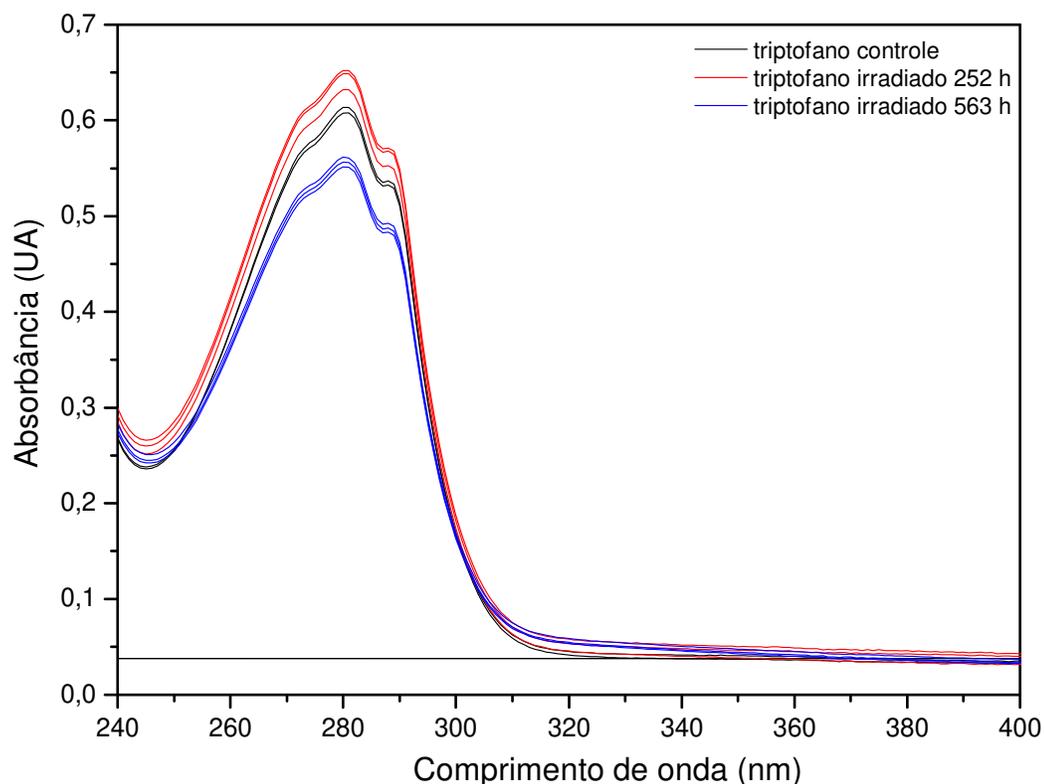


Figura 42: Medidas de absorvância do triptofano não-irradiado (controle) e irradiado com lâmpada de arco-xenônio em diferentes tempos.

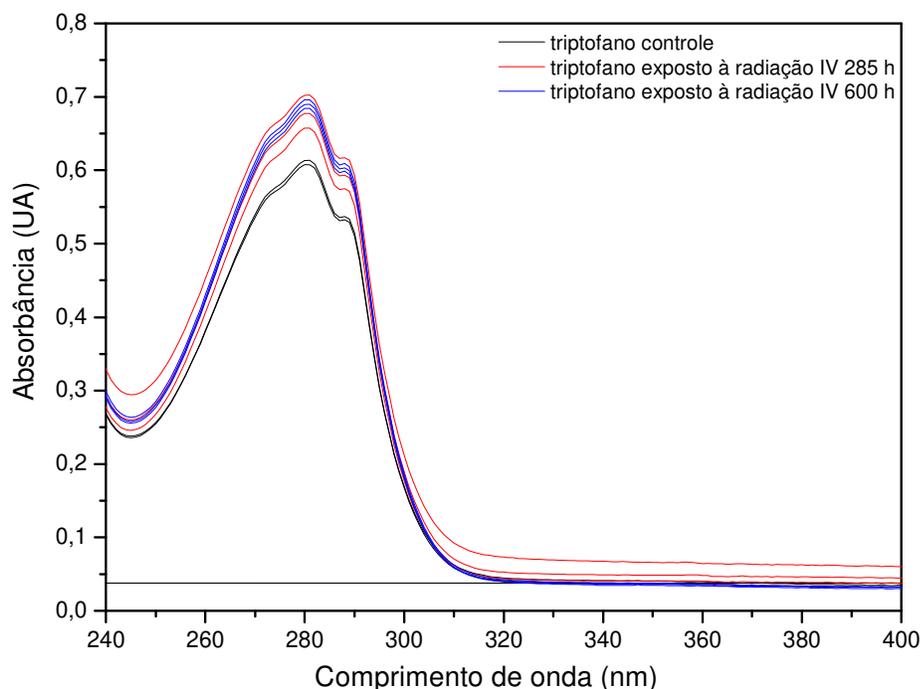


Figura 43: Medidas de absorvância do triptofano controle e exposto à radiação IV em diferentes tempos.

A Figura 44 mostra as medidas de absorvância obtidas para o aminoácido tirosina após foto-oxidação. Observa-se uma diminuição na absorvância após 563 h de irradiação, da mesma forma que foi observado para o aminoácido triptofano. Após 252 h de irradiação, não foi observada mudança na absorvância, comparativamente ao controle. A tirosina também apresenta absorção apenas na região do ultravioleta, e nenhum pico de absorvância foi observado nas amostras foto-oxidadas. Para este aminoácido também não é possível correlacionar os resultados de absorvância com as mudanças ocorridas na cor do cabelo.

A Figura 45 mostra os resultados obtidos para o aminoácido tirosina após exposição à estufa. Observa-se que, da mesma forma que na amostra foto-oxidada, ocorre uma diminuição nos valores de absorvância após exposição à radiação IV, um resultado contrário ao obtido para o aminoácido triptofano. Aqui também não é possível obter uma correlação com a mudança de cor observada no cabelo.

Os resultados obtidos com os dois aminoácidos estudados mostram que, se a

mudança de cor observada no cabelo branco está relacionada com a degradação de ambos, esta mudança de cor deve ser causada por uma reação de subprodutos da degradação destes aminoácidos devido ao meio em que eles se encontram, ou seja, a fibra capilar.

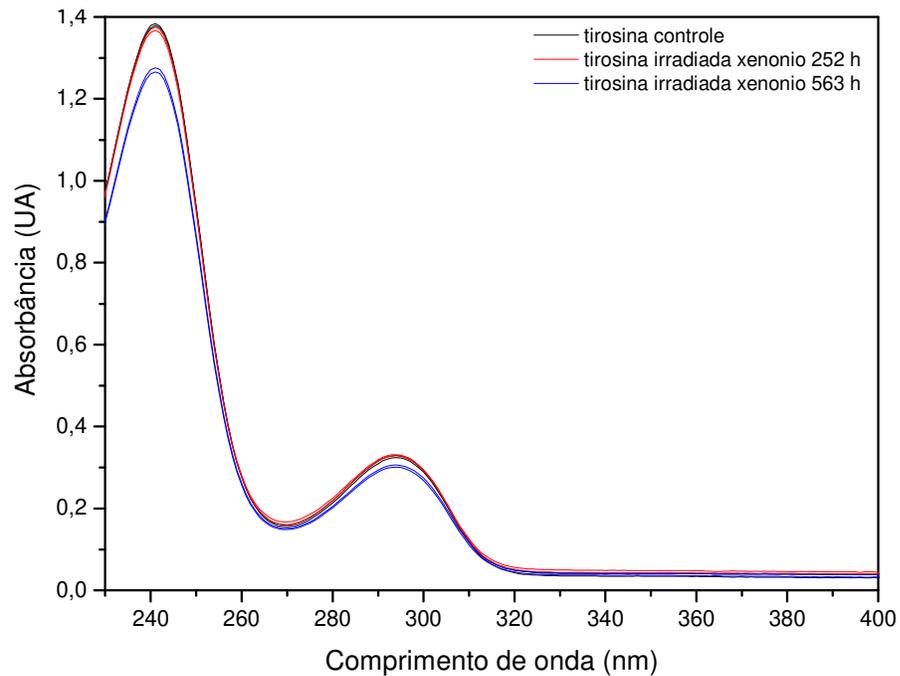


Figura 44: Medidas de absorvância da tirosina controle e exposta à lâmpada de arco-xenônio em diferentes tempos.

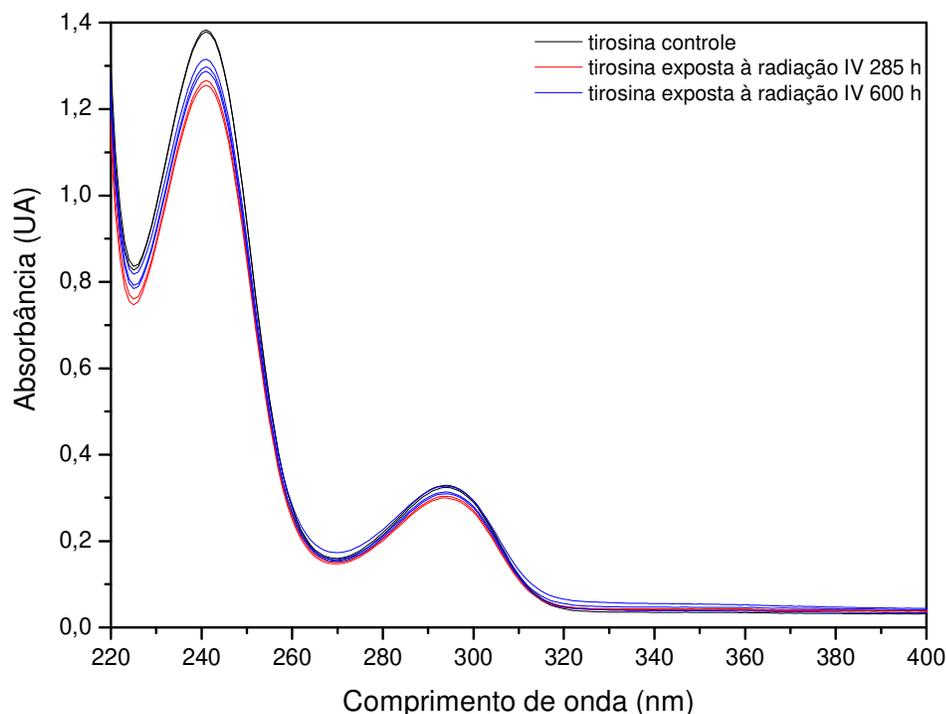


Figura 45: Medidas de absorvância da tirosina controle e exposta à radiação IV em diferentes tempos.

4.8 Medidas de absorvância de cabelos

A Figura 46 mostra os resultados de absorvância obtidos para o cabelo preto exposto às lâmpadas de mercúrio e de xenônio, bem como para a amostra não-irradiada. Como esperado, o cabelo absorve em todas as regiões do espectro. Observa-se que até cerca de 420 nm, ou seja, em toda a região do ultravioleta e início do espectro visível, os cabelos foto-oxidados apresentam valores de absorvância maiores do que o cabelo virgem. Esta absorvância é maior quando a radiação UVB está presente no sistema de irradiação.

Para as amostras ‘Preto UV’ e ‘Preto xenônio’ observamos um aumento de absorvância em 280 e 295 nm, que coincide com as bandas de absorção do triptofano e da tirosina, respectivamente. Este aumento é significativamente menor na amostra irradiada sem radiação UVB. Nos comprimentos de onda 435-480 nm (região do azul), observa-se que as absorvâncias de todos os cabelos foto-oxidados

são muito próximas e maiores do que o cabelo virgem. Deste modo, é esperado que o cabelo seja visto como mais amarelo do que o controle, e que não seja observada diferença significativa neste parâmetro de cor de acordo com a presença ou ausência da radiação UVB. Os resultados de cor obtidos para o cabelo preto estão coerentes com estas observações.

Na Figura 47 observa-se os resultados obtidos para o cabelo branco exposto a diferentes tratamentos. As amostras ‘Branco UV’ e ‘Branco UVA’ se referem às amostras irradiadas e armazenadas por 3 anos. Em toda a região do ultravioleta, as amostras tratadas apresentam valores de absorbância maiores do que a amostra controle. Da mesma forma que o cabelo preto, os maiores valores observados são para as amostras expostas à radiação UVB, o que é esperado, visto que as proteínas absorvem principalmente nesta região. Observa-se também que ocorre um aumento na absorbância a 280 e a 295 nm para os cabelos tratados, que coincide, respectivamente, com o pico de uma das bandas de absorção do triptofano e da tirosina.

A Figura 48 mostra os resultados na região do visível do cabelo branco exposto à lâmpada de vapor de mercúrio. Na região do azul, observa-se que a absorbância do cabelo branco tratado com ou sem UVB é maior do que a do cabelo virgem, sendo esperado que o cabelo seja visto mais amarelo, conforme ocorreu após armazenamento do mesmo. A Figura 49 mostra as medidas para o cabelo branco, exposto ao sol por 60 h, lavado com solução de lauril sulfato de sódio e armazenado por três anos. O cabelo se mantém menos amarelo.

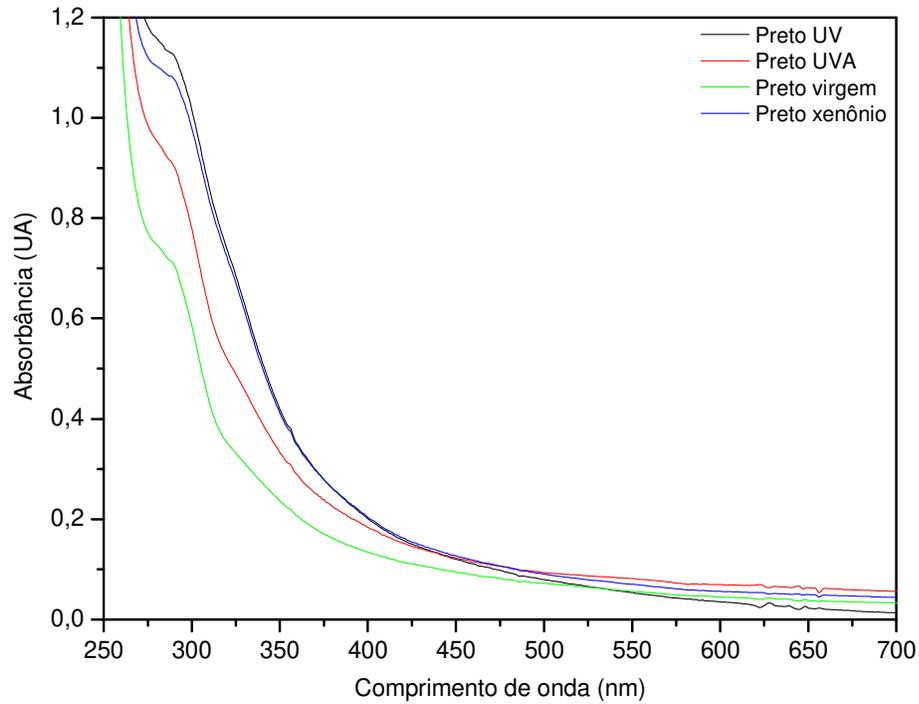


Figura 46: Medidas de absorvância de soluções do cabelo preto exposto a diferentes tratamentos. Soluções 0,1 % (m/m).

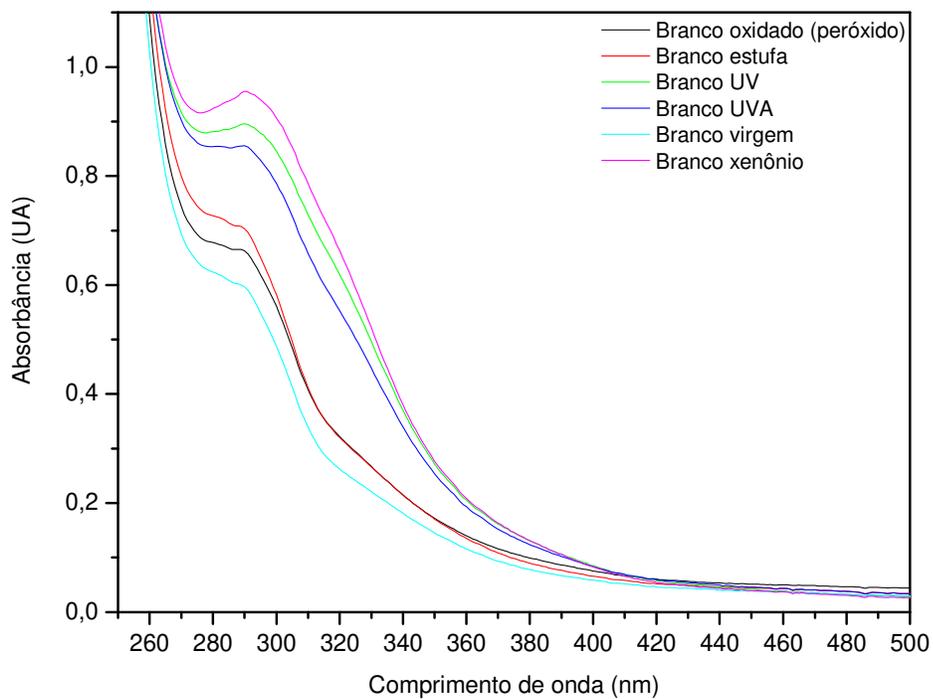


Figura 47: Medidas de absorvância de soluções do cabelo branco exposto a diferentes tratamentos. Soluções 0,1% (m/m).

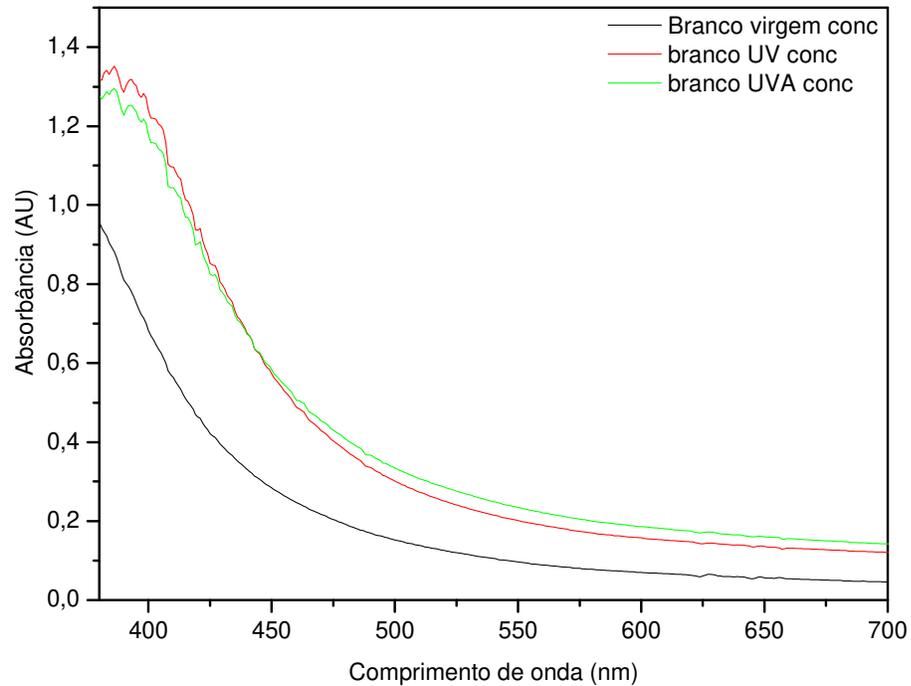


Figura 48: Medidas de absorvância de soluções do cabelo branco exposto à lâmpada de vapor de mercúrio por 2676 h e armazenado por três anos. Soluções 1,0% (m/m).

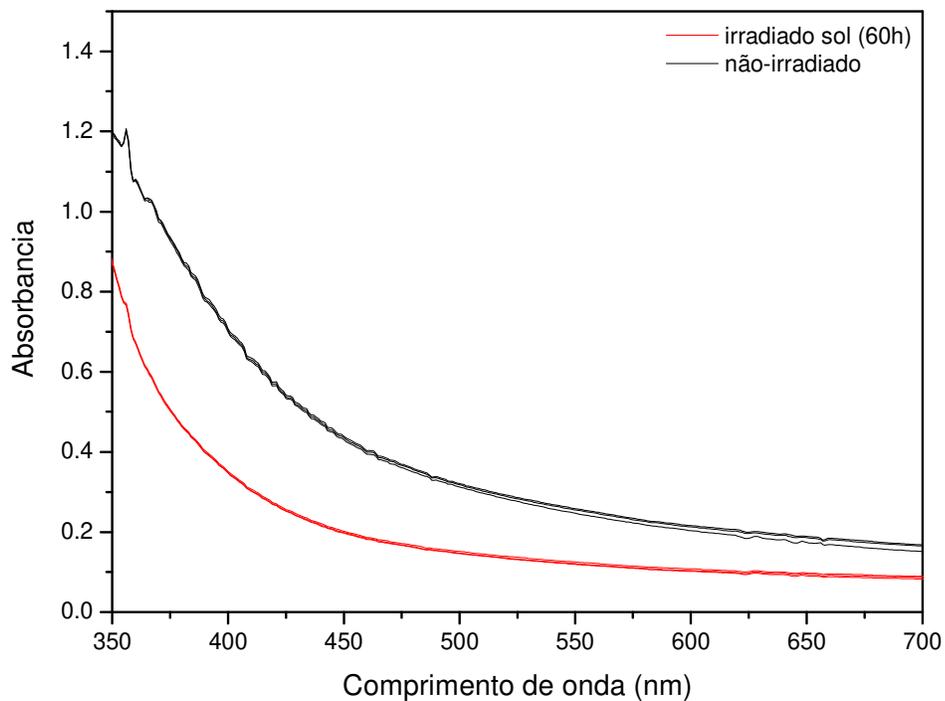


Figura 49: Medidas de absorvância de soluções do cabelo branco exposto ao sol por 60 h e armazenado por 3 anos.

4.9 Medidas de propriedades mecânicas após foto-oxidação

Os ensaios de propriedades mecânicas foram realizados para verificar alterações no cabelo, relacionando-as a mudanças na estrutura do córtex, bem como o efeito foto-protetor da melanina às proteínas desta região. A Figura 50 e a Figura 51 mostram, respectivamente, os resultados de tensão na força máxima e alongamento máximo obtidos para os fios brancos e pretos do cabelo grisalho. Como as duas amostras são da mesma cabeça, comparando os resultados das mesmas, podemos verificar se a melanina (presente nos fios pretos) minimiza os danos causados pela radiação ultravioleta nas propriedades mecânicas do cabelo.

Na Figura 50, observamos que a tensão na força máxima para os fios brancos virgens é similar à obtida para os fios pretos virgens. Após 1344 h de foto-oxidação, os fios brancos apresentam uma redução na tensão de ruptura em relação aos fios brancos virgens, que é maior do que a obtida para os fios pretos foto-oxidados em relação ao seu controle. Para os valores de alongamento máximo, mostrados na Figura 51, observa-se uma redução neste parâmetro maior para os fios brancos.

Na Figura 52 e na Figura 53 são apresentados os valores de tensão na força máxima, respectivamente, para os cabelos castanho escuro e loiro antes e após o tratamento foto-oxidativo. Para o cabelo loiro, observamos uma redução nos valores de tensão de ruptura em relação ao cabelo virgem, quando a radiação UVB está presente no sistema. Para o cabelo castanho, não observamos uma redução significativa em relação ao cabelo virgem. Na Figura 54 e na Figura 55 são mostrados os valores de alongamento máximo obtidos antes e após o tratamento foto-oxidativo. Para ambos os cabelos, não foram observadas mudanças significativas neste parâmetro após a foto-oxidação em comparação ao cabelo virgem.

Os resultados de resistência mecânica mostram que a ausência da melanina contribui significativamente para a diminuição da resistência mecânica do cabelo, principalmente quando exposto à radiação UVB, ou seja, a melanina auxilia na foto-

proteção das proteínas da região cortical. Entretanto, a presença de uma quantidade muito maior de melanina no cabelo não o torna significativamente mais resistente à quebra.

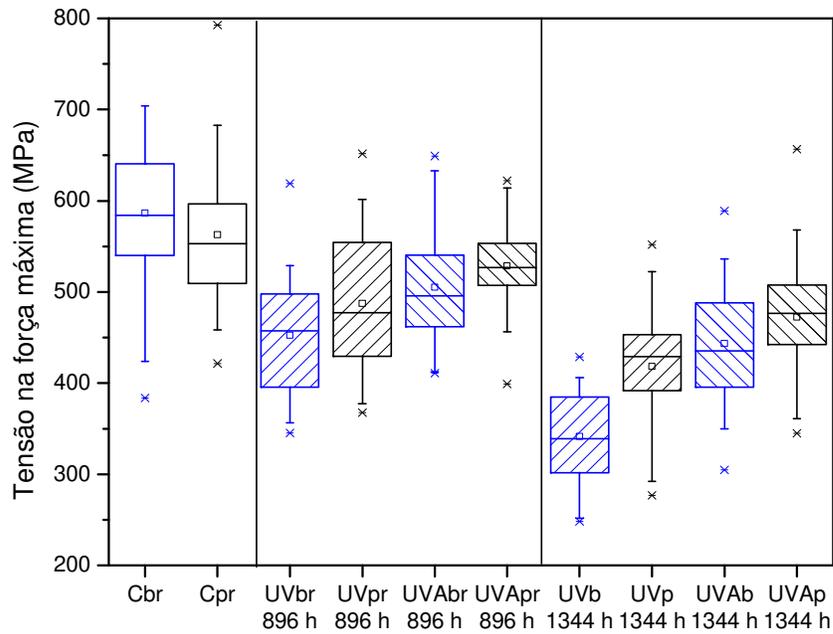


Figura 50: Valores de tensão na força máxima para o cabelo grisalho comum exposto à uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante 896 e 1344 h. C_{br} (controle branco), P_{br} (controle preto), UV_{br} e UV_b (branco exposto às radiações UV+VIS+IV), UV_{pr} e UV_p (preto exposto às radiações UV+VIS+IV), UVA_{br} e UVA_b (branco exposto às radiações UVA+VIS+IV), UVA_{pr} e UVA_p (preto exposto às radiações UVA+VIS+IV).

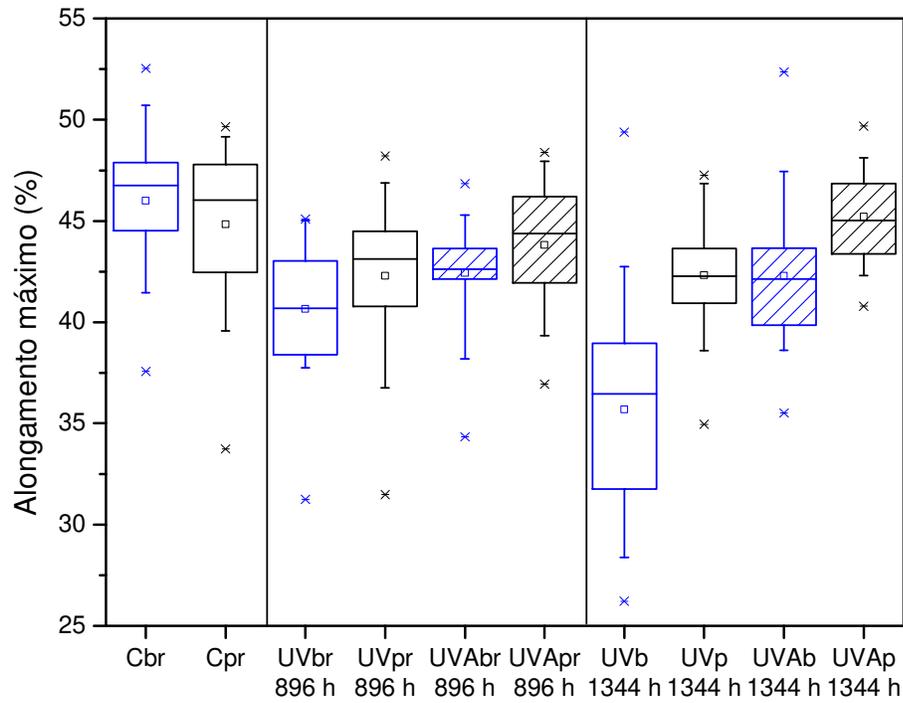


Figura 51: Valores de alongamento máximo para o cabelo grisalho comum exposto a uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante 896 e 1344 h. C_{br} (controle branco), P_{br} (controle preto), UV_{br} e UV_b (branco exposto às radiações UV+VIS+IV), UV_{pr} e UV_p (preto exposto às radiações UV+VIS+IV), UVA_{br} e UVA_b (branco exposto às radiações UVA+VIS+IV), UVA_{pr} e UVA_p (preto exposto às radiações UVA+VIS+IV).

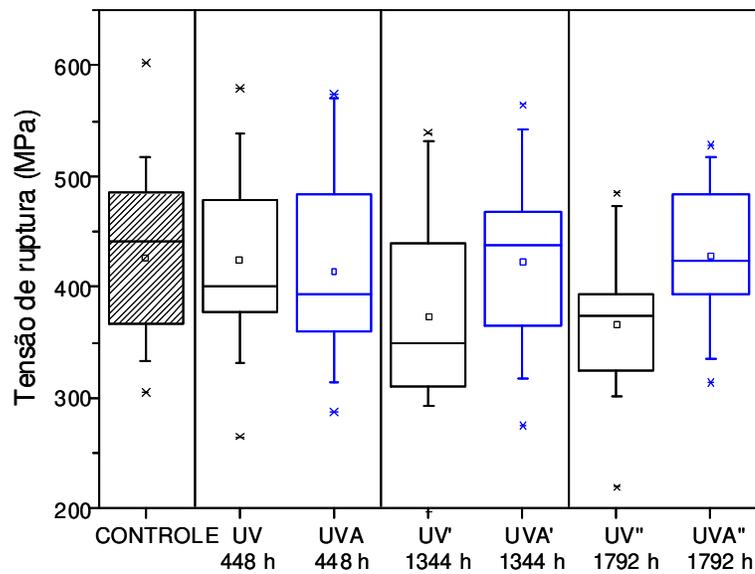


Figura 52: Valores de tensão de ruptura para o cabelo castanho escuro exposto às radiações (UV+VIS+IV) e (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante sucessivos tempos.

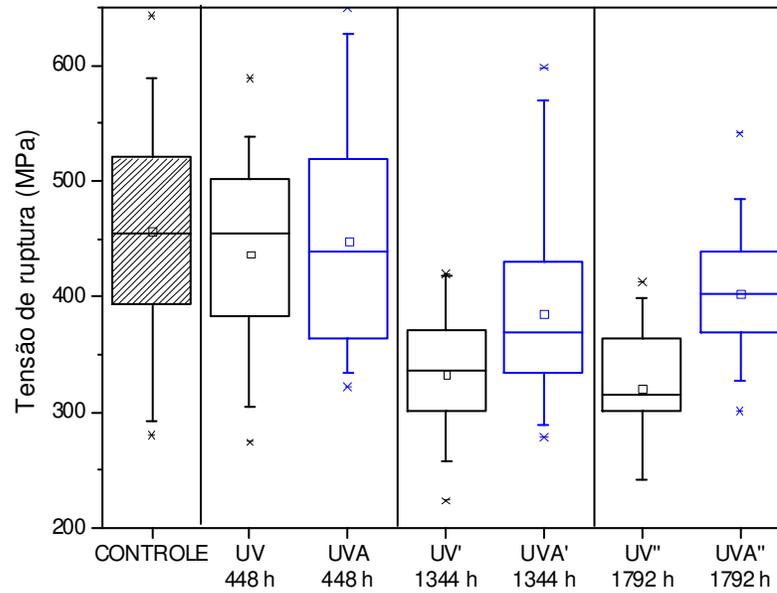


Figura 53: Valores de tensão de ruptura para o cabelo loiro exposto às radiações (UV+VIS+IV) e (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante sucessivos tempos.

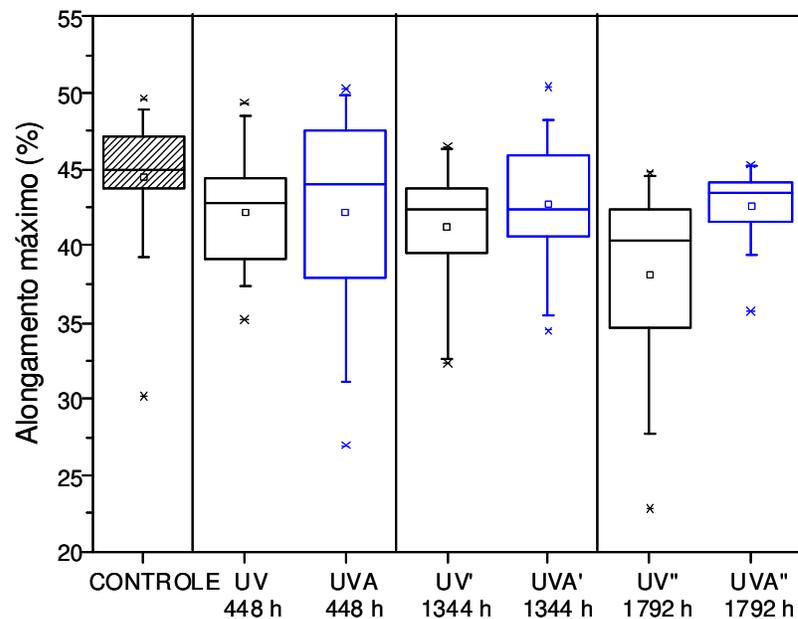


Figura 54: Valores de alongamento máximo para o cabelo castanho escuro exposto às radiações (UV+VIS+IV) e (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante sucessivos tempos.

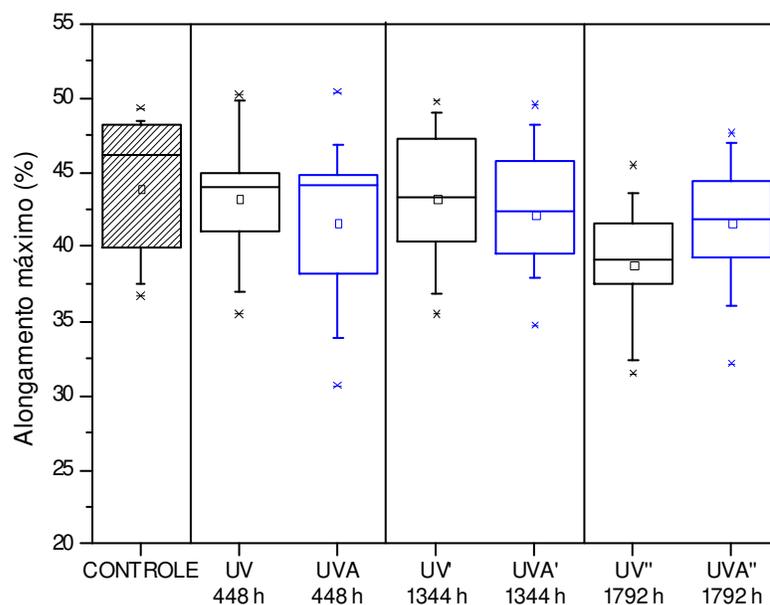


Figura 55: Valores de alongamento máximo para o cabelo loiro exposto às radiações (UV+VIS+IV) e (UVA+VIS+IV) de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W durante sucessivos tempos.

4.10 Mudanças estruturais no cabelo por espectroscopia IV

Os espectros de infravermelho foram obtidos para verificar mudanças estruturais na melanina após exposição ao calor e à radiação solar. A Figura 56 mostra os espectros de infravermelho obtidos para a melanina controle e exposta à estufa em sucessivos tempos. A Figura 57 mostra os espectros para a melanina controle e exposta à lâmpada de arco-xenônio em sucessivos tempos. Esperava-se a obtenção de diferenças significativas, principalmente após exposição à lâmpada, para as regiões de 1619 cm^{-1} (quinona), 1220 cm^{-1} (dihidroxiindol), conforme já relatado na literatura⁶⁰.

Entretanto, apesar da utilização de tempos de exposição elevados, não foi possível obter diferenças significativas entre os espectros da melanina controle ou tratada.

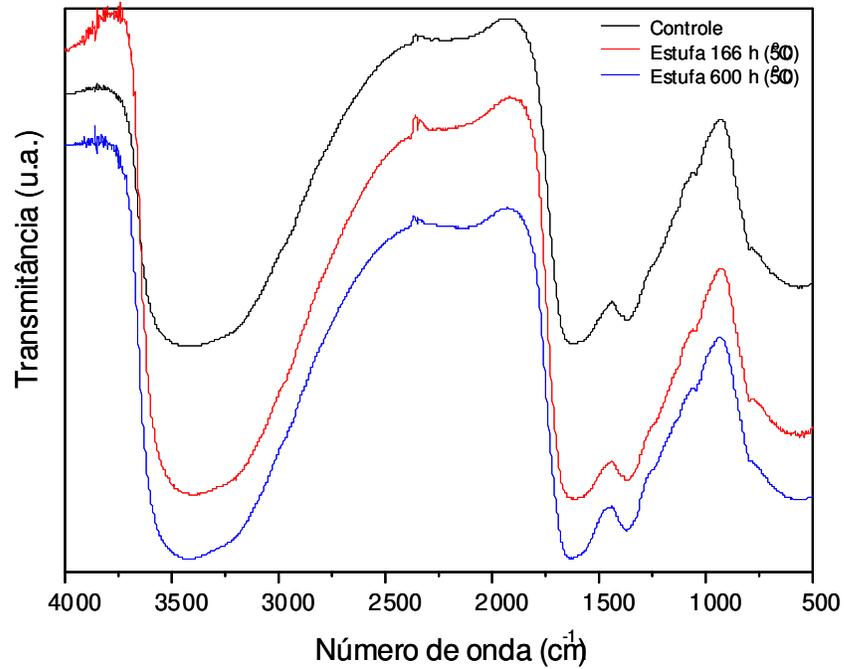


Figura 56: Espectros de Infravermelho para a melanina controle e exposta à estufa por sucessivos tempos.

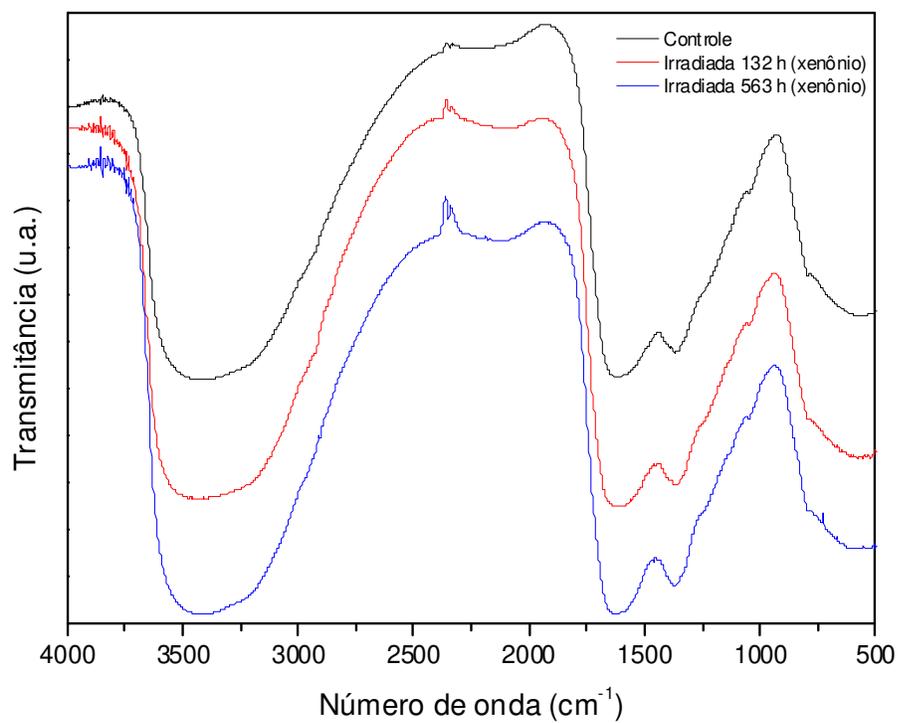


Figura 57: Espectros de Infravermelho para a melanina controle e irradiada com lâmpada de arco-xenônio por sucessivos tempos.

5 Discussão

5.1 Sobre o cabelo branco ficar menos amarelo após irradiação.

Na literatura são encontrados poucos trabalhos sobre a foto-degradação do cabelo branco. O maior número de artigos disponíveis sobre foto-amarelecimento de fibras de queratina foca no estudo da lã^{78, 79, 80, 81}. Estes estudos mostram que a lã desamarela quando exposta a comprimentos de onda entre 400 a 460 nm (radiação visível) e foto-amarela quando exposta a radiação ultravioleta, principalmente radiação UVB. Comparativamente com os resultados descritos para a lã, existem importantes diferenças no comportamento do cabelo branco. Todos os trabalhos encontrados sobre cabelo branco relatam que o mesmo fica mais amarelo após a exposição solar, sendo este amarelecimento atribuído à radiação UV⁸². Alguns autores, estudando a mudança de cor em pelos de cachorro após exposição solar, não observaram amarelamento após exposição a uma faixa de comprimento de onda de 320-400 nm. Apenas clareamento do pelo foi observado⁸³.

Os resultados de mudança de cor obtidos para o cabelo branco neste trabalho são bastante inesperados, visto que o mesmo apresentou uma redução significativa no parâmetro Db* após exposição à lâmpada de vapor de mercúrio e à radiação solar, conforme pode ser observado na Tabela V. Observamos também que, quando exposto à radiação total da lâmpada de vapor de mercúrio, o valor de Db* é aproximadamente metade do valor obtido na ausência da radiação UVB. Mas ainda sim, a diminuição neste parâmetro é bastante significativa. Após exposição à lâmpada de arco-xenônio, os fios ficaram mais amarelos, entretanto esta mudança é relativamente pequena se comparada à redução no amarelecimento causado pela exposição à lâmpada de vapor de mercúrio ou pelo sol. Esta também é similar ao valor obtido para o cabelo colocado em estufa à 50°C durante 237 h, tempo próximo à irradiação na lâmpada de arco-xenônio.

A mecha que foi irradiada, mas lavada após as sucessivas irradiações com

solução de lauril sulfato de sódio, manteve o valor de Db* mais estável. As mechas expostas à radiação solar, e não lavadas com lauril, continuaram menos amarelas após armazenagem, entretanto um aumento de cerca de 2 unidades no valor de Db* foi observado após este tempo. Diante deste aumento no valor de Db*, a cor das mechas expostas às lâmpadas de mercúrio e de xenônio foi medida novamente após cerca de três anos guardadas em ambiente escuro. Em ambos os casos, aumentos significativos nos valores de Db* foram observados após este tempo de armazenagem. Ou seja, todas as mechas se tornaram mais amarelas.

Tabela V: Valores dos parâmetros de cor obtidos para o cabelo branco após diferentes tratamentos.

Tratamento	DL*	Da*	Db*	DE*
Xenônio 295 h	+ 1,31	- 0,22	+ 1,84	2,33
Xenônio 3 anos	+ 0,81	+ 0,69	+ 6,20	6,30
Mercúrio UV 2676 h	+ 2,93	- 1,30	- 3,68	5,04
Mercúrio UV 3 anos	+ 2,08	- 0,73	+ 3,85	4,45
Mercúrio UVA 2676 h	+ 4,52	- 1,27	- 8,73	9,93
Mercúrio UVA 3 anos	+ 3,12	- 0,78	+ 1,21	3,35
Estufa 237h (50°C)	- 0,81	+ 0,34	+ 1,73	1,96
Estufa 2 anos	- 0,98	+ 0,42	+ 0,95	1,51
⁸⁴ Sol 60 h	+ 1,44	- 0,56	- 5,62	5,86
Sol 3 anos	+ 0,69	- 0,67	- 3,92	4,07
⁸⁴ Sol 60 h (com lauril)	+ 2,24	- 0,59	- 6,16	6,62
Sol 3 anos (com lauril)	+ 1,72	- 0,90	- 4,92	5,30
Descolorido 24 h	+ 4,67	- 1,14	- 4,50	6,58

Um questionamento levantado pelos assessores após submissão dos dados de desamarelamento do cabelo branco para publicação⁸⁵, bem como pelo Dr. Leszek Wolfram (Universidade de Stanford, EUA) durante apresentação destes resultados no 15º Simpósio Internacional de Ciência do Cabelo (Kloster Banz -Alemanha - 2007), foi sobre as condições de umidade relativa às quais as amostras foram expostas, já que esta influencia significativamente nas propriedades de cor do cabelo, entre outras^{86, 87}. Entretanto, apesar de não existir, no sistema de radiação utilizado, um dispositivo para controle de umidade relativa, a mesma foi medida em sucessivos tempos, ficando em torno de 50% próxima às amostras irradiadas. Assim,

a falta de oxigênio não é uma justificativa para a ausência de amarelecimento no cabelo branco.

Outro ponto questionado foi o de que as amostras iram ficar amarelas com o aumento do tempo de exposição. Desta forma, o cabelo se comportaria como a lã quando foto-oxidada, apresentando inicialmente uma foto-descoloração e depois um foto-amarelamento, que seria percebido a partir do momento em que uma quantidade maior de energia UV fosse recebida pelas amostras. Entretanto, o cabelo foi irradiado durante 2676 h, o que equivale, aproximadamente, a uma pessoa se expondo ao sol por mais de 100 dias, considerando três horas de exposição diária, ou seja, um período que pode ser considerado adequado para propósitos reais.

A maior parte dos estudos científicos sobre a foto-degradação do cabelo utiliza radiação artificial para simular a radiação solar. Os equipamentos são normalmente equipados com lâmpadas de arco-xenônio, que são as que melhor simulam a radiação natural do sol, do ponto de vista de distribuição espectral. Em geral, estes equipamentos não filtram a radiação infravermelha e atingem temperaturas até cerca de 50⁰C. A lâmpada de vapor de mercúrio emite comprimentos de onda em todas as faixas de radiação, mas uma quantidade de radiação infravermelha bastante inferior à lâmpada de arco-xenônio, e nenhum amarelecimento foi observado após exposição à mesma. Baseando-se neste fato e nos resultados obtidos para o cabelo branco após exposição à radiação IV da estufa, pode-se concluir que a radiação infravermelha emitida pela lâmpada de arco-xenônio é a principal responsável pelo amarelecimento observado no cabelo branco. No caso das mechas que ficaram mais amarelas depois de armazenadas no escuro, este argumento não pode ser utilizado, visto que neste período não tivemos influência da temperatura para tornar as mechas mais amarelas.

Quando as proteínas do cabelo são foto-oxidadas, ocorre formação de radicais livres causada pela perda de elétrons e ruptura de ligações. Estes radicais são instáveis na presença de ar, oxigênio puro e vapor de água^{88, 89}. Isto justifica o fato de o cabelo que foi lavado sucessivamente manter valores de parâmetros de cor

similares aos obtidos logo após a irradiação. Como os radicais livres gerados nos outros cabelos durante a foto-oxidação não foram desativados, os mesmos continuaram reagindo, dando origem a produtos de foto-degradação de coloração amarela. Apesar de estes resultados poderem levar ao questionamento de que o cabelo se tornaria então mais amarelo após a irradiação, deve-se considerar que normalmente os cabelos são lavados após determinado período de exposição solar. Então, numa simulação real, os radicais livres gerados após foto-exposição, seriam continuamente desativados após a lavagem do cabelo com xampu. Apesar de o cabelo exposto ao sol ter recebido uma dose de radiação muito menor do que aquela recebida pelas mechas expostas à radiação artificial, o tempo de exposição ao sol foi de 60 h, o que significa uma pessoa se expondo ao sol durante vinte dias considerando três horas diárias de exposição.

Apesar dos resultados relatados, é de percepção geral ver uma coloração amarela no cabelo branco. A Tabela VI mostra valores dos parâmetros de cor para diferentes cabelos brancos. Observa-se que o cabelo medido na raiz apresenta um valor de b^* em torno de 7,0. Esta medida pode ser considerada como um ‘padrão’ para a cor do cabelo branco. Já os cabelos compridos, nos quais as medidas foram realizadas no meio da mecha, apresentam valores de b^* em torno de 19,0. Ou seja uma diferença de cor de cerca de 12 unidades é observada. Com estes dados observa-se que: a) a coloração amarela que vemos no cabelo branco aparentemente já existe independente de o cabelo ter se exposto ao sol ou a qualquer outro tratamento; b) esta coloração amarela aumenta com o tempo.

Tabela VI: Parâmetros de cor medidos para diferentes cabelos brancos virgens.

Cabelos brancos (mechas virgens)	L*	a*	b*
Medida realizada na raiz, a cerca de 2 cm de distância do couro cabeludo (comum)	+ 73,75	- 0,31	+ 6,54
Medida realizada no meio da mecha, a cerca de pelo menos 25 cm de distância do couro cabeludo (comum)	+ 68,35	+ 0,65	+ 19,07
Medida realizada no meio da mecha, a cerca de pelo menos 25 cm de distância do couro cabeludo (padrão grisalho – De Meo Brothers)	+ 72,72	+ 0,08	+ 18,36

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, esta diferença de amarelecimento no cabelo com o tempo não pode ser provocada pela radiação solar, visto que a lavagem rotineira do cabelo desativaria os produtos de foto-degradação formados após a foto-oxidação. Assim, outros mecanismos de degradação devem ser estudados para justificar as altas intensidades de coloração amarela que vemos no cabelo branco.

5.2 Sobre os cromóforos do cabelo branco

A literatura menciona que a cor do cabelo se deve unicamente à presença de grânulos de melanina, sendo que os mesmos podem ser ainda detectados no córtex do cabelo grisalho. O cabelo branco, por sua vez, não contém grânulos de melanina^{90, 91}. Quando comparado com os cabelos pigmentados estudados neste trabalho, o cabelo branco apresenta um valor de a^* praticamente nulo. Apesar deste valor se alterar com o tempo de irradiação, esta mudança é praticamente insignificante se comparada com as mudanças observadas nos cabelos pigmentados. Entretanto, o cabelo branco apresenta um valor de b^* significativamente alto, e comparável ao observado para o cabelo loiro.

Quais são os produtos que levariam a uma coloração amarela no cabelo branco ainda é um tópico muito discutido na literatura e nenhuma conclusão unânime está estabelecida⁷⁸. A coloração amarela tem sido atribuída à degradação de vários aminoácidos: tirosina, triptofano, prolina e cistina. A análise completa destes aminoácidos após exposição da lã a diferentes fontes de radiação UV já foi realizada e não foi encontrada relação quantitativa entre o aparecimento da cor e destruição de um aminoácido particular. Uma das reações mais citadas para justificar o amarelecimento é a formação de ácido cistéico proveniente da degradação de cistina. Entretanto, esta mesma reação é citada como ocorrida no cabelo que sofre descoloração química⁹¹ e, como vemos na Tabela V o cabelo branco que foi descolorido com peróxido de hidrogênio também apresenta valores de Db^* negativos.

Dentre os outros aminoácidos mencionados, já foi visto que somente tirosina e triptofano degradam com todas as fontes de luz UV⁹². Também já foi observado que a intensidade da luz amarela aumenta com a diminuição do comprimento de onda da luz⁵³. Neste trabalho expomos estes dois aminoácidos à lâmpada de arco-xenônio e a radiação IV da estufa, para tentar correlacionar os resultados com os obtidos para o cabelo branco. Durante a irradiação, observamos que o triptofano apresentou uma cor muito amarela após exposição à lâmpada, enquanto a tirosina não apresentou alteração perceptível. Nem o triptofano nem a tirosina apresentaram mudanças de cor perceptíveis após 600 h de exposição à estufa.

A tirosina e o triptofano são aminoácidos aromáticos e portanto apresentam cromóforos. Como observado por espectroscopia de fluorescência, o triptofano emite radiação na faixa do visível, independente de ter sido ou não irradiado. Assim, teoricamente, a cor amarela que vemos no cabelo branco poderia vir do triptofano. Entretanto, nos espectros de fluorescência obtidos, não é possível distinguir a emissão do triptofano da emissão do cabelo branco, visto que os dois espectros se sobrepõem. Nos espectros de absorbância UV-VIS obtidos, não se observou uma tendência no comportamento do triptofano irradiado.

Curiosamente, o triptofano colocado em estufa apresentou uma tendência clara de aumento de absorbância após exposição IV e a mesma é similar para diferentes tempos de exposição. Estes resultados são coerentes com a mudança de cor observada para o cabelo branco colocado em estufa pois o mesmo apresentou também um aumento no amarelecimento que se manteve constante com o aumento do tempo de exposição. Como se observou também um aumento de absorbância por volta de 295 nm no espectro UV-VIS do cabelo branco exposto à estufa, a mudança de cor poderia estar relacionada com o aminoácido triptofano. Para a tirosina, também foram observadas alterações nos espectros de absorbância após irradiação e exposição à estufa, neste caso uma diminuição da absorbância à 295 nm foi observada. Entretanto esta mudança é muito pequena se comparada à observada para o triptofano.

Assim, de acordo com os nossos dados, pode existir uma relação entre o aminoácido triptofano e a cor amarela do cabelo branco. Entretanto, isto poderia justificar a cor amarela gerada pela radiação IV. Para o desamarelamento observado no cabelo, não foi possível obter uma correlação direta com a degradação deste aminoácido.

5.3 Qual é a influência da cor do cabelo na sua foto-degradação?

A Tabela VII sumariza os resultados de mudança de cor observados para cabelos com diferentes graus de pigmentação após exposição às radiações UV e UVA da lâmpada de vapor de mercúrio e à radiação IV da estufa, bem como os resultados obtidos para as mechas de cabelos pigmentados foto oxidadas e armazenadas por três anos.

Observa-se que todos os cabelos se tornam mais claros ($DL^* > 0$) após exposição à radiação, sendo isto mais perceptível na ausência da radiação UVB. Após ambas as condições de irradiação, os cabelos castanho-escuro e preto ficam mais vermelhos, já o cabelo loiro se torna menos vermelho. No tempo de irradiação do cabelo ruivo, não foi possível ver a tendência de mudança de cor deste cabelo no parâmetro verde-vermelho (Da^*). No parâmetro azul-amarelo (Db^*), todos os cabelos se tornaram mais amarelos após exposição, com exceção do cabelo loiro irradiado filtrando-se a radiação UVB, e do cabelo branco. Após exposição à estufa, não foi observada alteração significativa nos parâmetros de cor para os cabelos pigmentados. O cabelo branco, por outro lado, tornou-se significativamente mais amarelo. Este cabelo pode ser tomado como um controle para o que acontece com o cabelo não-pigmentado. A constatação de que o mesmo também muda de cor após exposição a qualquer uma das condições propostas mostra que a alteração de cor no cabelo é causada por uma combinação da foto-degradação da melanina e das proteínas. Os lipídeos presentes no cabelo são também materiais suscetíveis à foto-degradação, entretanto como representam uma quantidade da massa total do fio entre 1 a 9% (valores obtidos através de extração com liposolventes⁹³), bastante

inferior a das proteínas (cerca de 90%), não serão considerados nesta discussão.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que correlacionem alterações nos parâmetros de cor para diferentes tipos de cabelos com as estruturas que estão sendo degradadas nos mesmos. Quando diferentes cabelos são comparados, isto se restringe aos cabelos pigmentados, e geralmente apenas dois tipos de cabelos são considerados^{94, 95}. Os estudos com cabelo branco, de forma geral, não são abordados do ponto de vista cosmético e sim médico.

Em estudos para pele, o parâmetro L^* é considerado uma medida da quantidade total de melanina presente na mesma, e a variação deste parâmetro (DL^*) indica o aumento ou diminuição de melanina após determinados tratamentos, por exemplo, a foto-exposição. Diferentemente da pele, o cabelo é uma estrutura morta e não apresenta um aumento de melanina quando é foto-oxidado. Considerando-se o parâmetro L^* como uma medida da quantidade de melanina presente no cabelo, o cabelo mais escuro deve apresentar os menores valores de L^* . Isto pode ser constatado na Tabela VII: cabelos preto e castanho-escuro ($L^*=22$), cabelo ruivo ($L^*=30$), cabelo loiro ($L^*=50$) e cabelo branco ($L^*=68$). Assim o valor de DL^* pode ser considerado um indicativo da quantidade de melanina que foi degradada no cabelo após irradiação. Observa-se que o cabelo com maior porcentagem de degradação de melanina foi o cabelo loiro (43% após radiação UVA e 32% após radiação UVB), seguido pelo cabelo ruivo (13% após UVA e 8,3% após UVB), desconsiderando a diferença no tempo de exposição. Em último ficaram o cabelo castanho escuro (15% após UVA e 8% após UVB) e o cabelo preto (15% após UVA e 14% após UVB). O cabelo branco também apresenta variação no parâmetro DL^* após foto-exposição (4% após UVA e 7% após UVB), entretanto esta variação é significativamente menor do que a dos cabelos pigmentados, principalmente menor do que a variação no cabelo loiro, que apresenta o valor de L^* inicial mais próximo do cabelo branco.

Comparando-se as mudanças nos parâmetros de cor a^* e b^* para os cabelos pigmentados, observa-se que o loiro é o mais suscetível à condição de radiação ao

qual é exposto. Esta diferenciação é percebida principalmente no parâmetro b^* , que apresenta tendências de cor opostas se a radiação UVB está ou não presente no sistema. Quando irradiado sem radiação UVB, o cabelo loiro fica menos amarelo, a mesma tendência apresentada pelo cabelo branco. Na presença de radiação UVB, o cabelo se torna significativamente mais amarelo, com valores de Db^* similares aos dos outros cabelos pigmentados.

Pela ausência de melanina, podemos considerar que os produtos coloridos de foto-degradação do cabelo branco são originários da degradação de proteínas. A cor do mesmo é alterada principalmente no parâmetro Db^* , indicando que este é o parâmetro mais afetado pela foto-degradação das proteínas. Esta mesma degradação deve ser a responsável pelo desamarelamento do cabelo loiro quando irradiado na ausência de radiação UVB. Assim, o foto-amarelamento do cabelo loiro causado pela exposição à radiação UVB pode ser atribuído à degradação de melanina.

Comparando-se a mudança nos parâmetros de cor do cabelo loiro armazenado por três anos com a mudança ocorrida no cabelo branco após mesmo tempo de armazenagem (Tabela VI), observa-se que o cabelo loiro, irradiado sem UVB, permanece menos amarelo após esta armazenagem, variando apenas 2 unidades. O cabelo branco, nas mesmas condições, apresenta uma variação de b^* de cerca de 9 unidades, tornando-se mais amarelo. Para os cabelos castanho-escuro e preto, também não foram observadas mudanças significativas no parâmetro Db^* após armazenagem das mechas. Esta diferença pode ser explicada pela presença da melanina, que tem a função de dissipar os radicais livres gerados no cabelo com a foto-oxidação e assim, proteger o cabelo pigmentado da mudança de cor^{59, 96}. Além disto, a melanina oferece uma função termo-regulatória⁹⁷, o que justifica o fato de as mechas pigmentadas colocadas em estufa não mudarem de cor. No cabelo branco, isento de melanina, falta a foto-proteção oferecida pela melanina, tornando-o mais fácil de ser degradado pela exposição solar do que o cabelo pigmentado.

No parâmetro Da^* o cabelo loiro apresenta também a mesma tendência de cor observada para o cabelo branco, ou seja, ficar menos vermelho. Entretanto,

contrariamente ao observado no parâmetro Db^* , a mudança em a^* é mais significativa no cabelo loiro do que no cabelo branco. Os outros cabelos pigmentados ficam mais vermelhos após o tratamento foto-oxidativo. Na literatura, encontramos que os pigmentos do cabelo preto e castanho-escuro são principalmente eumelanina e que no loiro e ruivo são principalmente feomelanina. Entretanto, poucas referências descrevem quantitativamente estas diferenças entre os cabelos claros e escuros. Como observamos diferença no comportamento da mudança de cor dos cabelos principalmente no parâmetro Da^* , podemos inferir que esta está associada ao tipo de melanina presente no mesmo. Outra constatação que contribui para esta conclusão é o fato do cabelo branco não ter apresentado mudança significativa no parâmetro Da^* , comparativamente ao observado em Db^* , após armazenagem por três anos.

Tabela VII: Parâmetros de cor medidos para diferentes cabelos após irradiação.

Cabelo	(DL*)	(Da*)	(Db*)	DE*	Condição de exposição
Branco	+ 2,9	- 1,3	- 3,7	5,0	2676 h (UV)
	+ 4,5	- 1,3	- 8,7	9,9	2676 h (UVA)
	- 0,8	+ 0,3	+ 1,7	2,0	237 h (Estufa 50°C)
Loiro	+ 16,0	- 3,4	+ 2,4	16,3	2240 h (UV)
	+ 13,8	- 2,7	+ 2,3	14,3	Armazenagem 3 anos (UV)
	+ 21,4	- 4,4	- 3,2	20,3	2240 h (UVA)
	+ 19,7	- 4,0	- 1,0	20,2	Armazenagem 3 anos (UVA)
Ruivo	+ 2,5	0,0	+ 2,3	3,3	520 h (UV)
	+ 3,9	0,0	+ 2,6	4,7	520 h (UVA)
Castanho-escuro	+ 1,7	+ 1,2	+ 2,2	3,0	2240 h (UV)
	+ 2,0	+ 1,1	+ 1,8	2,9	Armazenagem 3 anos (UV)
	+ 3,3	+ 1,7	+ 3,0	3,0	2240 h (UVA)
	+ 2,1	+ 1,4	+ 2,1	3,3	Armazenagem 3 anos (UVA)
Preto	+ 3,1	+ 1,7	+ 2,6	4,4	2676 h (UV)
	+ 3,1	+ 1,7	+ 3,2	4,5	Armazenagem 3 anos (UV)
	+ 3,4	+ 1,8	+ 2,7	4,7	2676 h (UVA)
	+ 2,2	+ 1,6	+ 2,2	3,5	Armazenagem 3 anos (UVA)

Referências internas: Preto ($L^*=22$, $a^*=2$, $b^*=2$), Castanho escuro ($L^*=22$, $a^*=4$, $b^*=3$), Ruivo ($L^*=30$, $a^*=9$, $b^*=14$), Loiro ($L^*=50$, $a^*=6$, $b^*=19$), Branco ($L^*=68$, $a^*=0,5$, $b^*=19$)

A Figura 58 mostra os espectros de reflectância obtidos para os diferentes cabelos não-irradiados. A Figura 59 mostra os espectros após a foto-oxidação com

lâmpada de vapor de mercúrio (radiação UVB inclusa). Todos os cabelos, inclusive o cabelo branco, apresentaram um aumento ou manutenção da reflectância, em relação ao cabelo não-irradiado, em todos os comprimentos de onda medidos. Para as amostras irradiadas na ausência da radiação UVB, os valores de reflectância foram maiores do que os obtidos quando a radiação UVB estava presente. Após armazenagem por três anos, todas as amostras de cabelos pigmentados mantiveram o mesmo perfil.

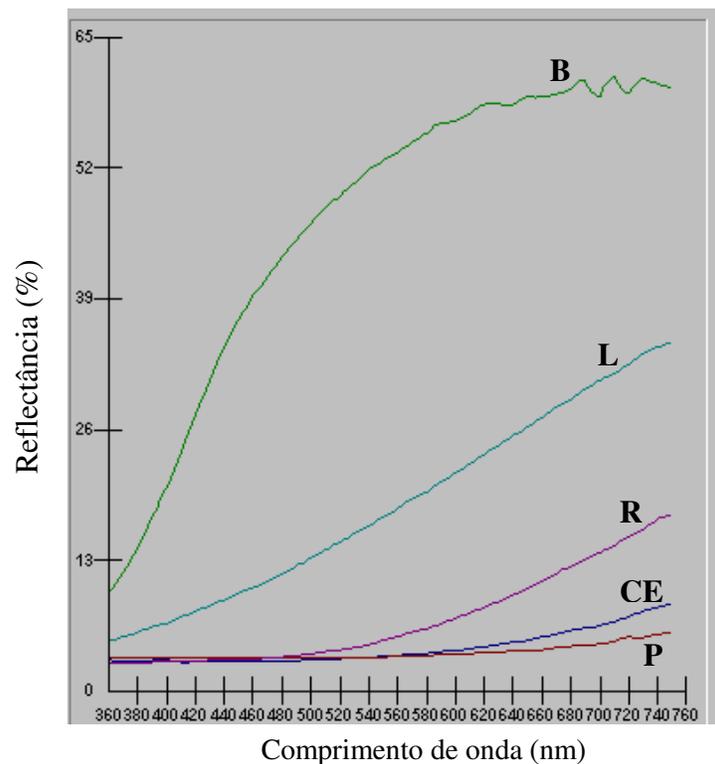


Figura 58: Espectros de reflectância obtidos para os diferentes cabelos não-irradiados. De cima para baixo: (B) branco, (L) loiro, (R) ruivo, (CE) castanho escuro e (P) preto.

O cabelo branco, por outro lado, apresentou mudanças significativas nas curvas de reflectância após o período de armazenagem. A Figura 60 mostra os espectros do cabelo branco obtidos logo após a irradiação e a Figura 61 mostra os espectros após 3 anos de armazenagem. Observa-se que para o cabelo irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio na ausência da radiação UVB, os valores de reflectância ficaram menores do que o controle entre 360 e 370 nm. Na irradiação com UVB, os valores ficaram menores do que o controle entre 360 e 450 nm. Na

irradiação com lâmpada de arco-xenônio, os valores ficaram abaixo da curva controle entre 360 e 500 nm.

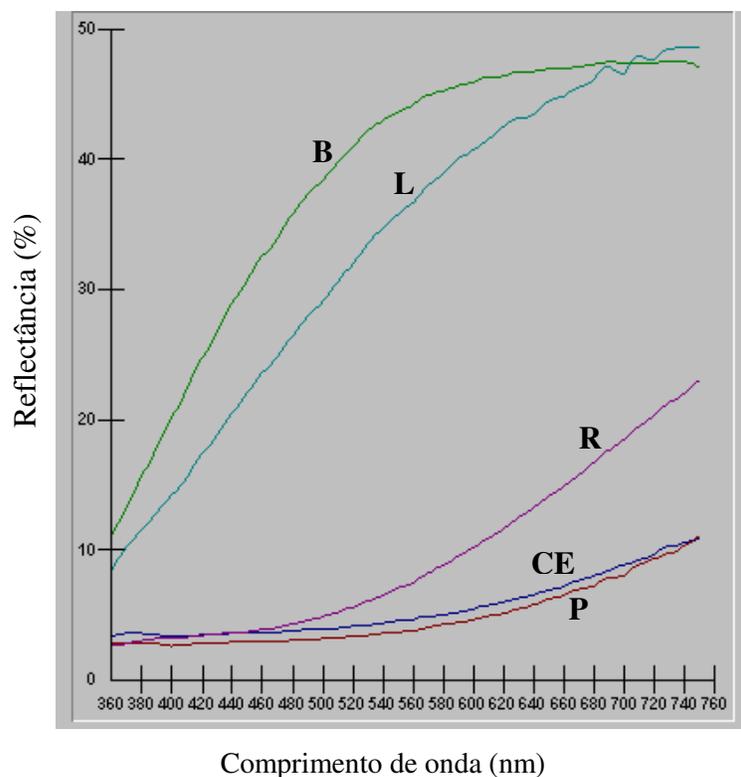


Figura 59: Espectros de reflectância obtidos para os diferentes cabelos irradiados com lâmpada de vapor de mercúrio (UV+VIS+IV). De cima para baixo: (B) branco (2676 h), (L) loiro (2240 h), (R) ruivo (520 h), (CE) castanho escuro (2240 h) e (P) preto (2676 h).

Estes resultados mostram que após a foto-oxidação todos os cabelos passam a refletir mais na região do vermelho e que esta alteração na cor é mantida com o tempo. Como os materiais refletem comprimentos de onda que não são absorvidos pelos mesmos, isto significa que após a foto-oxidação, o cabelo passa a absorver menos nesta região do espectro. Ou seja, o tratamento foto-oxidativo causa em todos os cabelos, independentemente da sua cor, uma diminuição de parte dos compostos que absorvem radiação entre 500 e 760 nm. A suposição mais óbvia seria que estes compostos fossem originários da melanina, entretanto como o cabelo branco também apresenta este comportamento, concluí-se que os compostos degradados são melanina e proteínas ou subprodutos das mesmas que absorvem nesta região.

A partir dos dados de reflectância citados para o cabelo branco, conclui-se também que a ausência de melanina, em reações foto-oxidativas no cabelo, leva à formação de subprodutos que absorvem uma quantidade menor de radiação na região entre 360 e 500 nm comparativamente ao cabelo virgem. A estes subprodutos pode ser atribuída a mudança de cor no parâmetro Db^* observada para o cabelo branco após armazenagem do mesmo. Nos dados de reflectância mostrados na Figura 58 observamos também que o cabelo loiro não-irradiado apresenta um espectro de reflectância com perfil muito próximo dos outros cabelos pigmentados, entretanto quando este cabelo é foto-oxidado, o perfil da curva se aproxima significativamente de um cabelo branco, como mostrado na Figura 59. O mesmo não se passa com os outros cabelos pigmentados. Isto contribui para o argumento de que o desamarelamento do cabelo loiro é causado pela foto-degradação de proteínas.

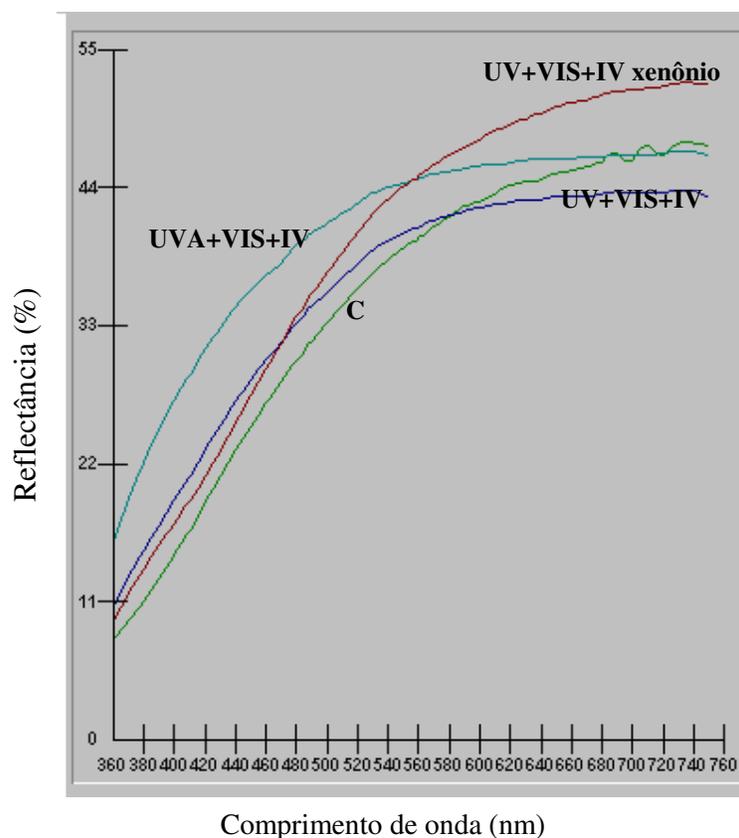


Figura 60: Espectros de reflectância obtidos para o cabelo branco logo após irradiação: (UVA+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio 2676 h, (UV+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio 2676 h, (UV+VIS+IV xenônio) lâmpada de arco-xenônio 295 h, (C) mecha não irradiada.

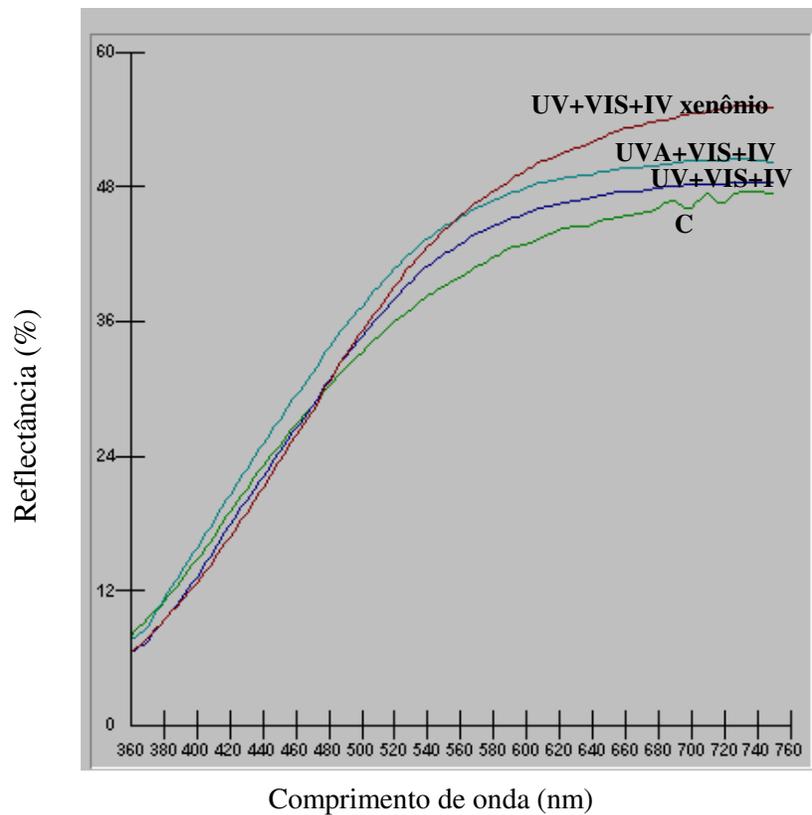


Figura 61: Espectros de reflectância obtidos para o cabelo branco armazenado por 3 anos após irradiação: (UVA+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio 2676 h, (UV+VIS+IV) lâmpada de vapor de mercúrio 2676 h, (UV+VIS+IV xenônio) lâmpada de arco-xenônio 295 h, (C) mecha não irradiada.

5.4 Por que melanina de *Sepia* não reproduz a melanina do cabelo?

Neste trabalho, utilizou-se a melanina de *Sepia officinallis* como referência para a eumelanina, visando correlacionar os dados com aqueles obtidos para os cabelos pigmentados. Nas medidas de absorvância, observou-se que a melanina *Sepia* apresenta a mesma tendência observada para o cabelo pigmentado, ou seja, um aumento da absorvância após irradiação. Entretanto, não foi possível encontrar uma correlação entre os dois sistemas nas medidas de cor por reflectância difusa. Enquanto o cabelo preto, cuja cor é atribuída basicamente à eumelanina, ficou mais amarelo e mais vermelho, a melanina *Sepia* apresentou tendência de mudança para menos vermelho e menos amarelo. Apenas na luminosidade os resultados foram

similares, com os dois materiais clareando após foto-exposição, demonstrando que o parâmetro DL* pode ser tomado como um indicativo da quantidade de melanina degradada.

Não existe ainda estabelecido um método para extrair a melanina do cabelo sem danificar os grânulos²⁰. Devido a esta diferença nos resultados de cor obtidos com a melanina Sepia em relação ao cabelo, tentou-se obter espectros de reflectância da melanina dos cabelos através da calibração do espectrofotômetro com a mecha de cabelo branco. A Figura 62 mostra as curvas de reflectância obtidas, com esta metodologia, para os cabelos pigmentados e para o branco. Como esperado, os espectros obtidos para os cabelos pigmentados são opostos às curvas de absorbância obtidas para a melanina, ou seja, são observadas maiores valores de reflectância para os comprimentos de onda maiores, onde a absorção do pigmento é menor. Os resultados obtidos após foto-oxidação do cabelo são mostrados na Figura 63. A Figura 64 mostra o espectro de reflectância obtido para a melanina Sepia controle e irradiada com lâmpada de arco-xenônio durante 563 h.

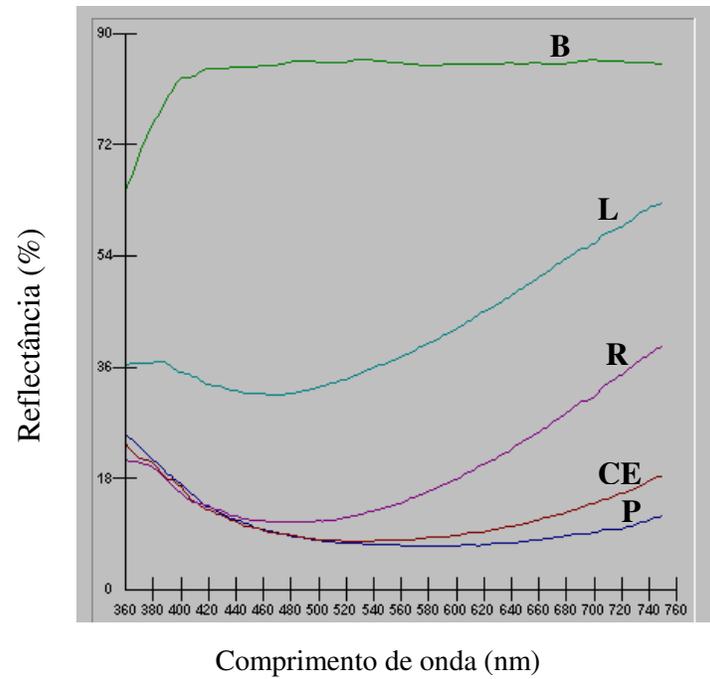


Figura 62: Espectros de reflectância difusa para a ‘melanina’ dos diferentes cabelos (amostras não-irradiadas): (B) cabelo branco, (L) loiro, (R) ruivo, (CE) castanho-escuro e (P) preto.

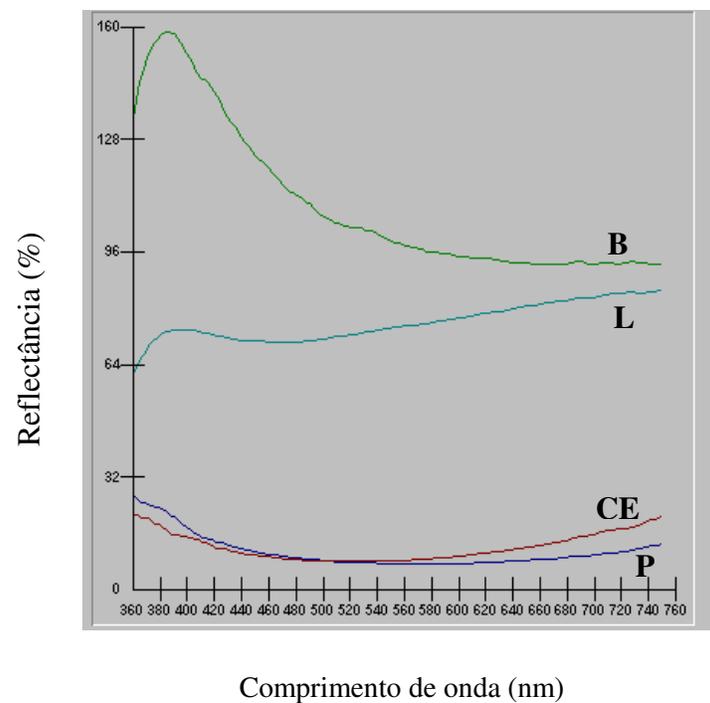


Figura 63: Espectros de reflectância difusa para a ‘melanina’ dos diferentes cabelos irradiados com lâmpada de vapor de mercúrio (UV+VIS+IV): (B) branco 2676 h, (L) loiro 2240 h, (CE) castanho-escuro 2240 h, (P) preto 2676 h.

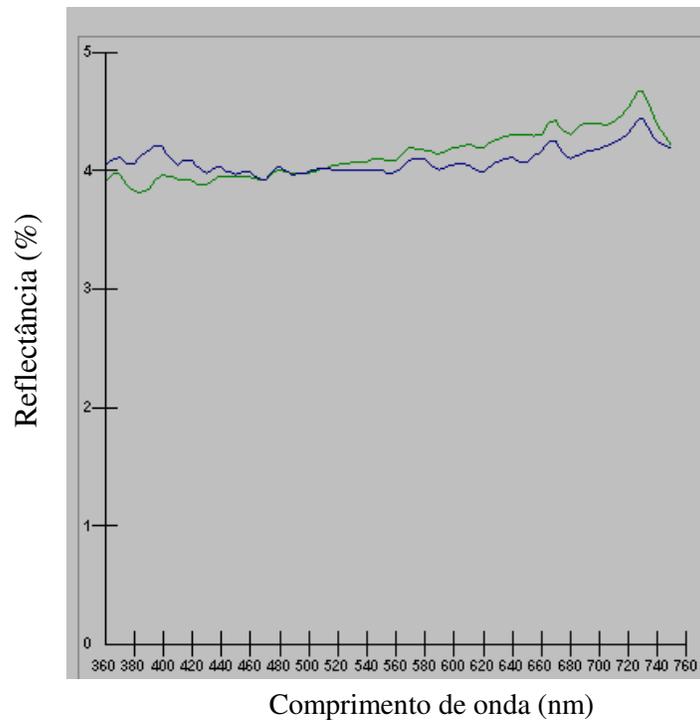


Figura 64: Espectros de reflectância difusa para a melanina *Sepia officinalis* antes (em verde) e após exposição à lâmpada de arco-xenônio por 563 h (em azul).

Considerando os espectros mostrados na Figura 62 e na Figura 63 como representativos da reflectância da melanina contida no cabelo, e comparando os mesmos com os obtidos para a melanina *Sepia*, observa-se que: a) mesmo o cabelo preto, que contém a maior quantidade de melanina entre os cabelos pigmentados, apresenta uma reflectância significativamente maior do que a melanina pura; b) o perfil da curva da ‘melanina’ dos cabelos também não é similar ao perfil da melanina *Sepia*, apresentando esta uma reflectância mais linear com o comprimento de onda.

Estas diferenças se devem ao fato de que, apesar de a melanina de *Sepia* ser similar à melanina do cabelo do ponto de vista de composição química, vários fatores interferem na visualização da cor em um material. O modo como os grânulos estão agregados, a concentração dos mesmos e principalmente o meio onde eles se encontram²⁰. Visando minimizar estas diferenças, as pastilhas de melanina *Sepia* foram preparadas utilizando-se uma concentração de melanina de 2%, similar à

encontrada no cabelo, entretanto este procedimento não foi suficiente para geração de dados que pudessem ser correlacionados com os obtidos para o cabelo. Para utilizar a melanina de Sepia como padrão para o que acontece com a melanina do cabelo em termos de mudança de cor, o ideal seria então, tentar simular também o meio em que ela se encontra. Ainda assim, devido à complexidade da fibra capilar, provavelmente os resultados ainda não seriam similares aos obtidos para o cabelo pigmentado.

6 Conclusões

A constatação de mudança de cor no cabelo branco mostrou que a degradação da melanina não é o único fator responsável pela mudança de cor do cabelo. Esta é causada pela degradação conjunta das proteínas e melanina presentes no mesmo.

A degradação do cabelo pela radiação solar é dependente do tipo e da quantidade de melanina. O cabelo sem melanina (branco) apresenta a maior degradação para a mesma dose de radiação recebida.

Após a foto-oxidação, em qualquer condição de exposição utilizada neste trabalho, o cabelo branco apresentou um patamar de mudança de cor após determinada dose de irradiação, mostrando que a mudança de cor causada pela alteração nas proteínas é limitada.

Nos cabelos pigmentados, a mudança de cor aumenta de acordo com a dose de radiação e, até o tempo de exposição avaliado, um patamar de degradação não foi atingido, indicando que a melanina é continuamente degradada pelo tratamento foto-oxidativo.

O cabelo loiro, que possui menos melanina entre todos os cabelos pigmentados, apresentou mudança de cor similar ao cabelo branco quando foto-oxidado. No entanto, na presença de radiação UVB, o cabelo loiro ficou mais amarelo, enquanto o branco ficou menos amarelo. Isto indica que o desamarelamento do cabelo é causado pela degradação de proteínas. Já o amarelecimento do cabelo loiro na foto-degradação pode ser atribuído à degradação de melanina.

O amarelecimento do cabelo branco é causado, primeiramente, pela radiação IV.

A radiação IV não causa mudança de cor significativa em cabelos pigmentados, indicando que a presença da melanina atribui uma proteção térmica às proteínas do cabelo. Este fato pode ser justificado pela função termoregulatória da

melanina, já descrita em literatura.

Os dados de cor obtidos para o cabelo branco após exposição à estufa e às radiações das lâmpadas mostraram que o parâmetro Db^* é o mais afetado pela foto-degradação das proteínas do cabelo.

O cabelo loiro apresentou significativa mudança de luminosidade após foto-oxidação, tendo valores de DL^* finais próximos a de um cabelo branco, indicando que o parâmetro DL^* está relacionado à quantidade de melanina degradada no cabelo pelo tratamento foto-oxidativo.

As medidas de absorbância de soluções da melanina mostraram que o perfil de mudança da mesma é coerente com as alterações de cor obtidas por reflectância difusa para os cabelos pigmentados.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados com os aminoácidos não mostraram uma correlação da degradação do triptofano com a mudança de cor do cabelo branco.

Assim como a alteração na cor, alterações nas propriedades mecânicas do cabelo também dependem da faixa de radiação a qual ele é exposto e variam com o tipo de cabelo. A resistência mecânica é afetada principalmente pela radiação UVB, sendo coerente com o fato das proteínas do cabelo absorverem mais esta faixa de radiação.

A ausência de melanina causa mudanças bastante significativas na resistência do fio em comparação com cabelos pigmentados. Entretanto, os resultados obtidos para os cabelos loiro e castanho-escuro mostraram que a presença de uma quantidade muito maior de melanina no cabelo não o torna significativamente mais resistente à quebra.

7 Anexos

7.1 Gráficos Força x Deformação

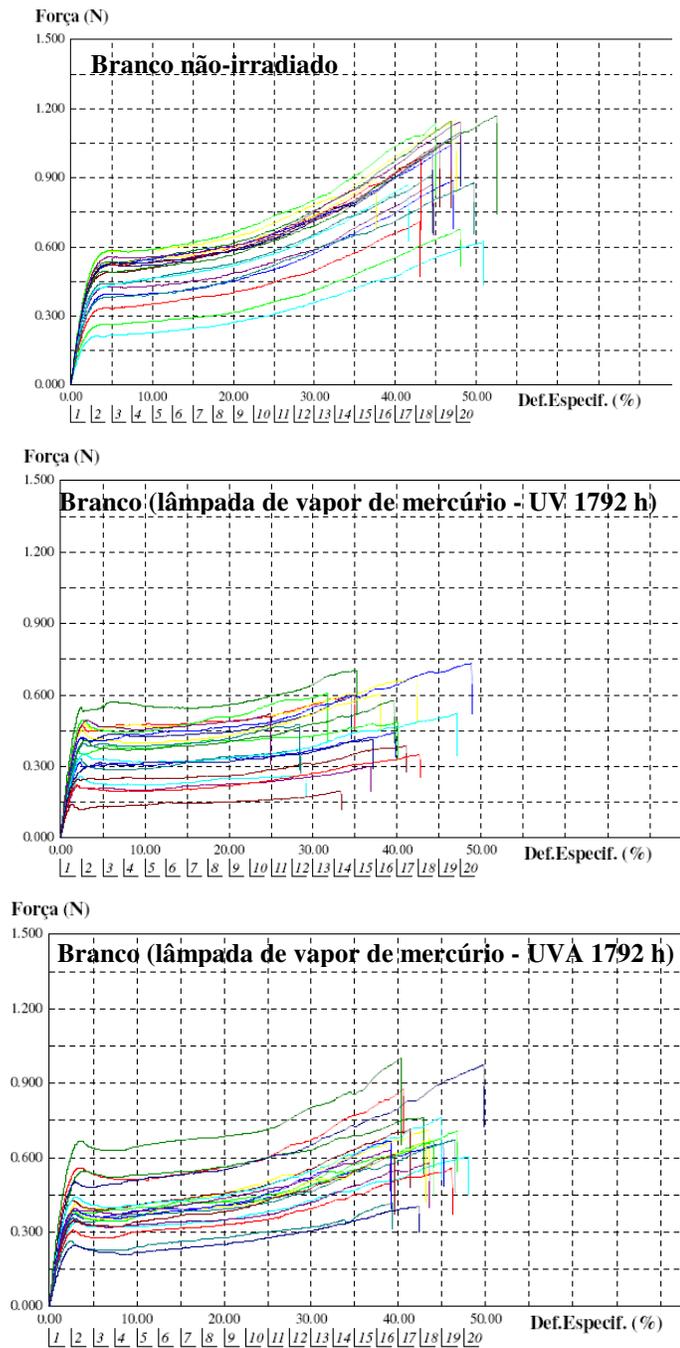


Figura 65: Gráficos de força x alongamento máximo obtidos para o cabelo branco controle e irradiados por 1792 h. De cima para baixo: controle, exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (radiação total), exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (sem radiação UVB).

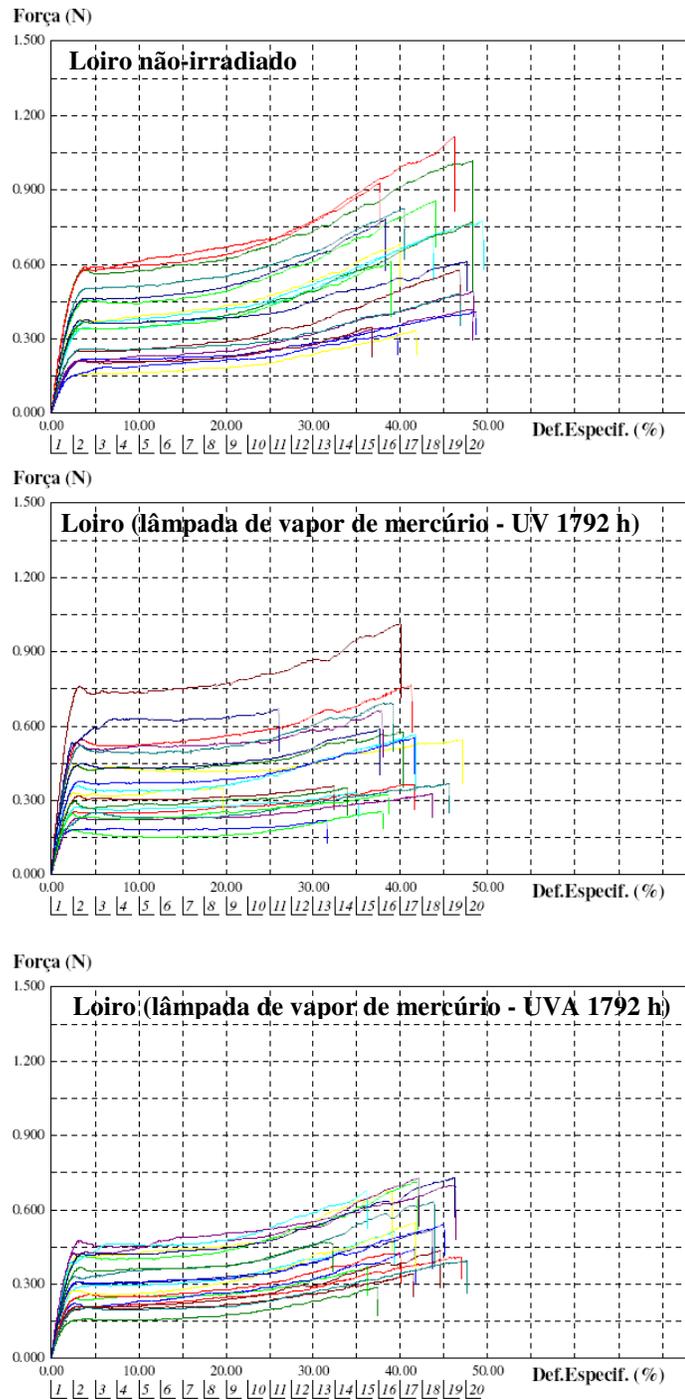


Figura 66: Gráficos de força x alongamento máximo obtidos para o cabelo loiro controle e irradiados por 1792 h. De cima para baixo: controle, exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (radiação total), exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (sem radiação UVB).

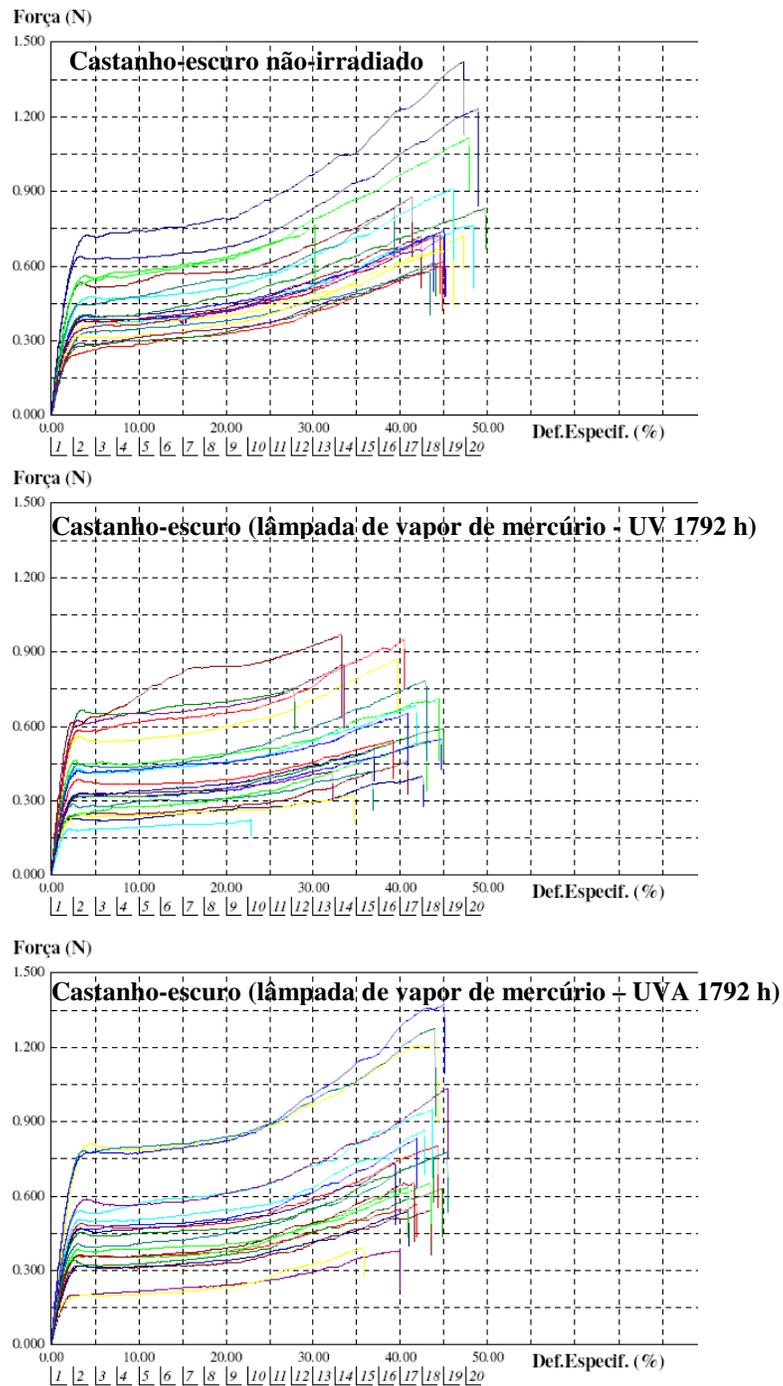


Figura 67: Gráficos de força x alongamento máximo obtidos para o cabelo castanho-escuro controle e irradiados por 1792 h. De cima para baixo: controle, exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (radiação total), exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (sem radiação UVB).

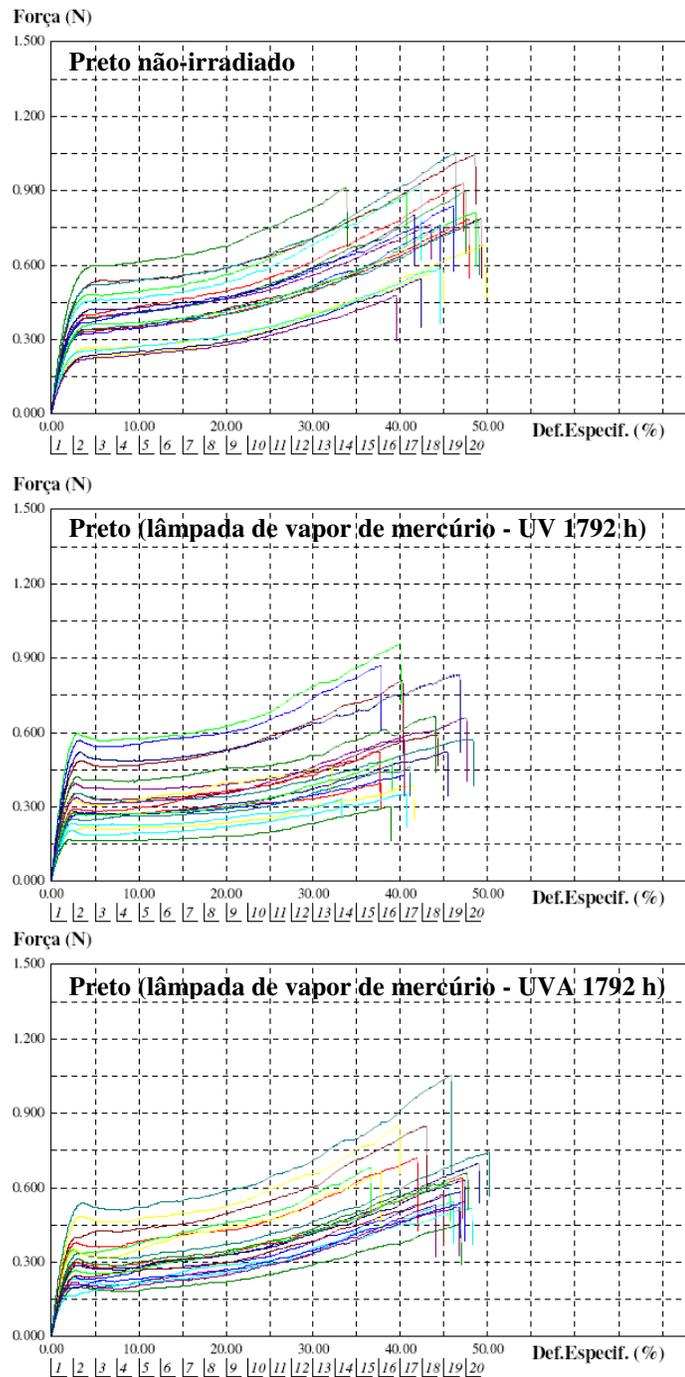


Figura 68: Gráficos de força x alongamento máximo obtidos para o cabelo preto controle e irradiados por 1792 h. De cima para baixo: controle, exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (radiação total), exposto à lâmpada de vapor de mercúrio (sem radiação UVB).

7.2 Foto-micrografias obtidas para o cabelo branco

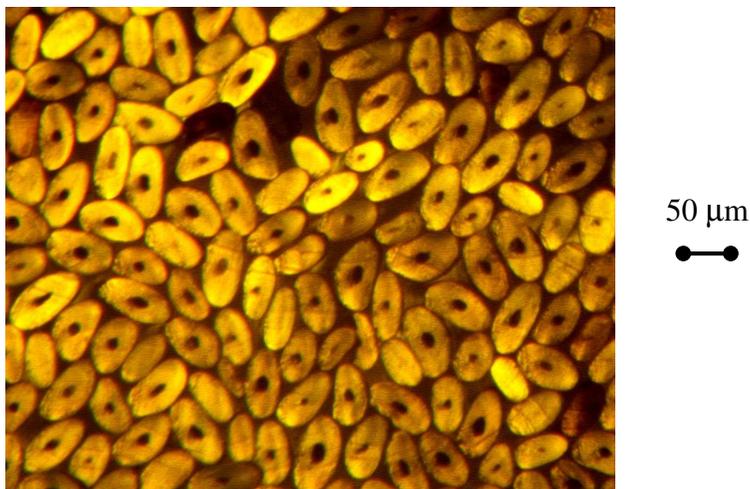


Figura 69: Foto-micrografias da secção transversal do cabelo branco não-irradiado, utilizada para medidas de cor. Fios brancos do cabelo grisalho de uma mulher com cerca de 50 anos.

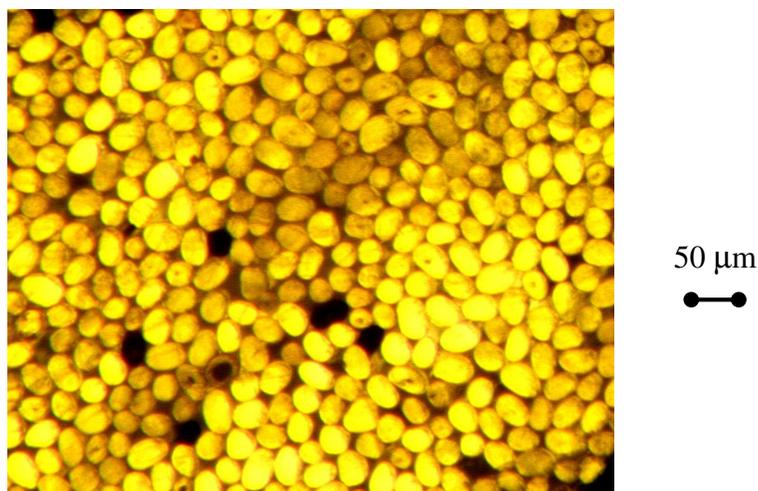


Figura 70: Foto-micrografias da secção transversal do cabelo branco não-irradiado, utilizada para medidas de cor. Fios brancos do cabelo grisalho de uma mulher com 87 anos.

50 μm 

Figura 71: Foto-micrografias da secção transversal do cabelo branco oxidado com peróxido de hidrogênio, utilizada para medidas de cor. Fios brancos do cabelo grisalho de uma mulher com 87 anos.

50 μm 

Figura 72: Foto-micrografias da secção transversal do cabelo branco colocado em estufa por 150 h, utilizada para medidas de cor. Fios brancos do cabelo grisalho de uma mulher com 87 anos.

7.3 Sistema de irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio

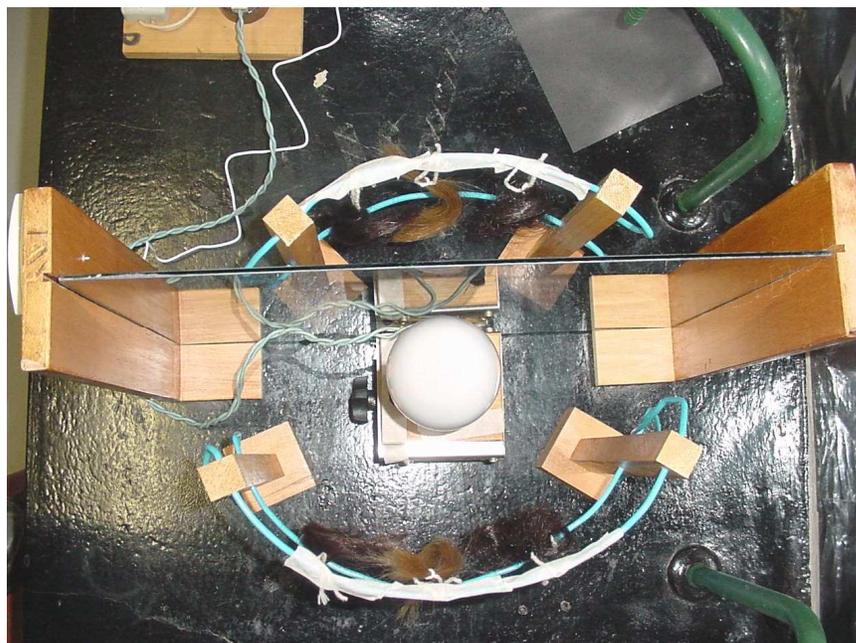


Figura 73: Vista superior do sistema de irradiação utilizado neste trabalho.



Figura 74: Vista lateral do sistema de irradiação utilizado neste trabalho.

8 Referências

- ¹ Halliday D., Resnick R., Walker J., “Fundamentos de Física 4”, 4^a ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora AS, 1996.
- ² Suppan, P., “Chemistry and Light”, Ed. The Royal Society of Chemistry, 1994.
- ³ Tilley, R. J. D., “Colour and Optical Properties of Materials”, Ed. John Wiley & Sons Ltd., 2000.
- ⁴ World Health Organization; “Ultraviolet Radiation”, *Environmental Health Criteria 160*, 1994.
- ⁵ Yohn J. J., Lyons M. B., Norris D. A., “Cultured Human Melanocytes from Black and White Donors Have different sunlight and ultraviolet A radiation sensitivities”, *The Journal of Investigative Dermatology*, 99, 4, 1992.
- ⁶ Scotti, L., Velasco, M. V. R., “Envelhecimento Cutâneo à Luz da Cosmetologia”, ed. Tecnopress, São Paulo, 2003.
- ⁷ Agar N., Young A. R., “Melanogenesis: a photoprotective response to DNA damage?”, *Mutation Research*, 121-132, 2005.
- ⁸ Young A. R., “Acute effects of UVR on human eyes and skin”, *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 92, 80-85, 2006.
- ⁹ Andradý, A. L.; Hamid, S. H., Hu, X.; Torikai, A.; “Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46, 96-103, 1998.
- ¹⁰ Müller U., Rätzsch M., Schwanninger M., Steiner M., Zöbl H., “Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 69, 97-105, 2003.
- ¹¹ ASTM E 1733-95, “Standard Guide for Use of Lighting in Laboratory Testing”, 1-11, 1995.
- ¹² Takiwaki, H., Miyaoka, Y., Kohno, H., Arase, S., “Graphic analysis of the relationship between skin colour change and variations in the amounts of melanin and haemoglobin”, *Skin Research and Technology*, 8, 78-83, 2002.
- ¹³ Hennessy, A., Oh, C., Diffey, B., Wakamatsu, K., Ito, S., Rees, J., “Eumelanin and pheomelanin concentrations in human epidermis before and after UVB irradiation”, *Pigment Cell Research*, 18, 220-223, 2005.
- ¹⁴ Findlay G. H., “An optical study of human hair colour in normal and abnormal conditions”, *British Journal of Dermatology*, 107, 517-527, 1982.
- ¹⁵ Lozano, R. D., “El color y su medición”, Ed. Américalée S.R.L., 1978.
- ¹⁶ Billmeyer, F. W. Jr.; Saltzman, M., “Principles of Color Technology”, Ed. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1981.
- ¹⁷ Mercer, E. H.; “The Fine Structure of Keratin”; *Textile Research Journal*, 27, 860-866, 1957.

-
- ¹⁸ Rogers, G. E.; “Electron Microscope Studies of Hair and Wool”; *Annals of the New York Academy of Sciences*, 83, 378-399, 1959.
- ¹⁹ Barnicot, N.A.; Birbeck, M. S. C.; “The electron microscopy of human melanocytes and melanin granules” *Biology of hair growth*, Ed. Academic Press, capítulo 12, 239-252, 1958.
- ²⁰ Prota, G.; “Melanins and Melanogenesis”; Ed. Academic Press, Londres, 1ª edição, 1992.
- ²¹ Chedekel, M. R.; “Melanina pode potencializar filtros solares”, *Cosmetics and Toiletries*, 9, 2, 55-57, 1997.
- ²² Lin, J. Y., Fisher, D. E., “Melanocyte biology and skin pigmentation”, *Nature*, 445, 22, 843-850, 2007.
- ²³ Rees, J. L., “Genetics of hair and skin color”, *Annual Review of Genetics.*, 37, 67-90, 2003.
- ²⁴ Ortonne, J-P., Prota, G., “Hair melanin and hair color: ultrastructural and biochemical aspects”, *Journal of Investigative Dermatology*, 101, 82S-89S, 1993.
- ²⁵ Liu, Y., Hong, L., Wakamatsu, K., Ito, S., Adhyaru, B., Cheng, C-Y, Bowers, C. R., Simon, J. D., “Comparison of structural and chemical properties of black and red human hair melanosomes”, *Photochemistry and Photobiology*, 81, 135-144, 2005.
- ²⁶ Valkovic, V.; “Human Hair – Volume I”; Ed. CRC Press, Florida, 1ª edição, 1988.
- ²⁷ Wakamatsu K., Kavanagh R., Kadekaro A. L., Terzieva S., Sturm R. A., Leachman S., Abdel-Malek Z., Ito S., “Diversity of pigmentation in cultured human melanocytes is due to differences in the type as well as quantity of melanin”, *Pigment Cell Research*, 19, 154-162.
- ²⁸ Borges, C. R.; Roberts J. C.; Wilkins, D. G.; Rollins D. E.; “Relation of Melanin Degradation Products to Actual Melanin Content: Application to Human Hair”, *Analytical Biochemistry*, 290, 116-125, 2001.
- ²⁹ Vincensi, M. R.; d’Ischia, M.; Napolitano, A.; Procaccini, E. M.; Riccio, G.; Monfrecola, G.; Santoianni, P.; Prota, G.; “Phaomelanin versus eumelanin as a chemical indicator of ultraviolet sensitivity in fair-skinned subjects at high risk for melanoma: a pilot study”, *Melanoma Research*, 8, 53-58, 1998.
- ³⁰ Shosuke I., Wakamatsu, K., “Quantitative analysis of eumelanin and pheomelanin in humans, mice and other animals: a comparative review”, *Pigment Cell Research*, 16, 523-531, 2003.
- ³¹ Novellino, L.; Napolitano, A.; Prota, G.; “Isolation and characterization of mammalian eumelanins from hair and irides”, *Biochimica et Biophysica Acta* , 1475, 295-306, 2000.
- ³² Margalith, P. Z., “Pigment Microbiology”, Ed. Chapman and Hall, 1ª Edição, 1992.
- ³³ Arnaud J. C., Boré P., “Isolation of melanin pigments from human hair”, *Journal of the Society of Cosmetics Chemists*, 32, 137-152, 1981.
- ³⁴ Rangel, V.; Corrêa, M. A., “Fotoproteção”, *Cosmetics and Toiletries*, 14, 88-95, 2002.
- ³⁵ Meredith P., Sarna T., “The physical and chemical properties of eumelanin”, *Pigment Cell Research*, 19, 572-594, 2006.
- ³⁶ Krol E. S., Liebler D. C., “Photoprotective actions of natural and synthetic melanins”, *Chemical Research in Toxicology*, 11, 1434-1440, 1998.

-
- ³⁷ Matheus, L. G. M.; Kurebayashi, A. K.; “Fotoproteção”; Editora Tecnopress, São Paulo, 1ª edição, 2002.
- ³⁸ Meredith; P., Riesz, J., “Radiative Relaxation Quantum Yields for Synthetic Eumelanin”, *Photochemistry and Photobiology*, 79 (2): 211–216, 2004.
- ³⁹ Herrling T., Jung K., Fuchs J., “The role of melanin as protector against free radicals in skin and its role as free radical indicator in hair”, *Spectrochimica Acta Part A*, 69, 1429-1435, 2008.
- ⁴⁰ Tolgyesi, E.; “Weathering of hair”, *Cosmetic and Toiletries*, 98, 29-33, 1983.
- ⁴¹ Blarzino, C., Mosca, L., Foppoli, C., Coccia, R., De Marco, C., Rosei, M. A., “Lipoxygenase/H₂O₂-catalyzed oxidation of dihydroxyindoles: synthesis of melanin pigments and study of their antioxidant properties”, *Free Radical Biology & Medicine*, 26, 3/4, 446-453, 1999.
- ⁴² Breuer, M. M.; “Cleaning of Hair”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 32, 437-458, 1981.
- ⁴³ “The Hair”, *Harry’s Cosmetology*, 23, 396-426, 1984.
- ⁴⁴ Wall, R. A.; Hunter, L. D.; “Normal Adult Hair – Structures and Properties”; *Cosmetics and Perfumery*, 89, 31-36, 1974.
- ⁴⁵ Robbins, C. R.; “Chemical and physical behavior of human hair”; Editora Springer-Verlag, New York, 4ª edição, 2002.
- ⁴⁶ Wagner, R. C. C. “A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo”, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química – UNICAMP, 2006.
- ⁴⁷ Chojnacka, K., Górecka, H., Górecki, H., “The effect of age, sex, smoking habit and hair color on the composition of hair”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 22, 52-57, 2006.
- ⁴⁸ Commo S., Gaillard O., Bernard B. A., “Human hair graying is linked to a specific depletion of hair follicle melanocytes affecting both the bulb and the outer root sheath”, *British Journal of Dermatology*, 150, 435-443, 2004.
- ⁴⁹ Lang J. M., Lucas C. C., “The analysis of Hair Keratin”, *Biochemical Journal*, 52 (1), 84-87, 1952.
- ⁵⁰ Citinesi, U., “Photostability of sun filters complexed in phospholipids or β -cyclodextrin”, *Cosmetics and Toiletries*, 116, 9, 2001.
- ⁵¹ Wolfram L. J., Hall K., Hul L., “The mechanism of hair bleaching”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 21, 875-900, 1970.
- ⁵² Edman W. W., Marti M. E., “Properties of peroxide-bleached hair”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 12, 133-145, 1961.
- ⁵³ Tucci, A. M. F.; “Propriedades Físico Químicas de cabelo: desenvolvimento de métodos de avaliação de alterações estruturais por irradiação”, *Tese de Mestrado*, Unicamp, 1989.
- ⁵⁴ Schueller, R.; Romanowski, P., “Introdução aos produtos Fotoprotetores”, *Cosmetics and Toiletries*, 12, 60-67, 2000.
- ⁵⁵ Lehninger, “Bioquímica”, volume 1, 2ª edição, editora Edgard Blücher Ltda., 1980.

-
- ⁵⁶ Jeon, S-Y., Pi, L. Q., Lee, W-S., “Comparasion of hair shaft damage after UVA and UVB radiation”, *Journal of Cosmetic Science*, 59, 151-156, 2008.
- ⁵⁷ Pande, C. M.; Jachowicz J.; “Hair photodamage – Measurement and prevention”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 44, 109-122, 1993.
- ⁵⁸ Ratnapandian, S.; Warner, S. B.; Kamath, Y. K.; “Photodegradation of Human hair”, *Journal of Cosmetic Science*, 49, 309-320, 1998.
- ⁵⁹ Hoting, E.; Zimmermann, M.; Hilterhaus-B., S., “Photochemical alterations on human hair. Part I: Artificial irradiation and investigations of hair proteins”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 46, 85-99, 1995.
- ⁶⁰ Hoting, E.; Zimmermann, M.; Hocker, H., “Photochemical alterations on human hair. Part II: Analysis of melanin”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 46, 181-190, 1995.
- ⁶¹ Hoting, E.; Zimmermann, M.; “Photochemical alterations in human hair III. investigations of internal lipids”; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 47, 201-211, 1996.
- ⁶² Hoting, E.; Zimmermann, M.; “Sunlight-induced modifications in bleached, permed or dyed human hair”; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 48, 79-91, 1997.
- ⁶³ Roberts, J. E.; “Photodegradation of human hair: a microscopy study”, em *Sun Protection in Man*; Editora Elsevier Science, 1ª edição, 2001.
- ⁶⁴ Ruetsch, S. B.; Kamath, Y.; Weigmann, H. D.; “Photodegradation of human hair: An SEM study”; *Journal of Cosmetic Science*, 51, 103-125, 2000.
- ⁶⁵ Esteve, M. M., “Envelhecimento Cutâneo”, *Cosmetics & Toiletries*, 6, mar/abr, 1994.
- ⁶⁶ Shaath, N., Enciclopédia de Absorvedores de UV para Produtos com Filtro Solar, *Cosmetics & Toiletries*, 7, jul/ago, 1995.
- ⁶⁷ Roddick-Lanzilotta A., Kelly R., “Measurement and prevention of hair photoaging”, *Journal of Cosmetic Science*, 55, S113-S121, 2004.
- ⁶⁸ Gonzenbach, H.; Johncock, W.; De Polo, K. F., “Daños de los rayos ultravioletas en el cabello humano”, *Cosméticos Nuevos*, 4, 35-40, 1998.
- ⁶⁹ Braida, D., Dubief, C., Lang, G., “Photoageing of Hair Fiber and Photoprotection”, *Skin Pharmacology*, 7, 73-77, 1994.
- ⁷⁰ Locke, B., Jachowicz, J., “Fading of artificial hair color and its prevention by photofilters”, *Journal of Cosmetic Science*, 56, 407-425, 2005.
- ⁷¹ Signori, V., “Review of the current understanding of the effect of ultraviolet and visible radiation on hair structure and options for photoprotection”, *Journal of Cosmetic Science*, 55, 95-113, 2004.
- ⁷² Nogueira A. C. S., “Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo”, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, 2003.
- ⁷³ Nogueira A. C. S.; Joeques I.; “Hair color changes and protein damage caused by ultraviolet radiation”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 74/2-3, 109-117, 2004.

-
- ⁷⁴ <http://www.ims-usa.com/>, acessado em 15-10-2008.
- ⁷⁵ Scanavez, C.; Zoega, M.; Barbosa, A.; Joekes, I.; “Measurement of hair luster by diffuse reflectance spectrophotometry”; *Journal of Cosmetic Science*, 51, 289-302, 2000.
- ⁷⁶ Kirschenbaum, L. J., Qu X., Borish, E. T., “Oxygen radicals from photoirradiated human hair: An ESR and fluorescence study”. *Journal of Cosmetic Science*, 51, 169-182, 2000.
- ⁷⁷ Qu X., Kirschenbaum L. J., Borish E. T., “Hydroxyterephthalate as a fluorescent probe for hydroxyl radicals: application to hair melanin”, *Photochemistry and Photobiology*, 71 (3), 307-313, 2000.
- ⁷⁸ Millington, K. R., “Photoyellowing of wool. Part 2: Photoyellowing mechanisms and methods of prevention”, *Coloration Technology*, 122, 301-316, 2006.
- ⁷⁹ Millington, K. R., “Photoyellowing of wool. Part 1: Factors affecting photoyellowing and experimental techniques”, *Coloration Technology*, 122, 169-186, 2006.
- ⁸⁰ Davidson, R. S., “The photodegradation of some naturally occurring polymers”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 33, 3-25, 1996.
- ⁸¹ Millington, K. R., Church, J. S., “The photodegradation of wool keratin II. Proposed mechanisms involving cystine”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 39, 204-212, 1997.
- ⁸² Gao T., Bedell A., “Ultraviolet damage on natural gray hair and its photoprotection”, *Journal of Cosmetic Science*, 52, 103-118, 2001.
- ⁸³ Busch-Kschiewan, K., Zentek, J., Wortmann F. J., Biourge, V., “UV Light, temperature, and humidity effects on white hair color in dogs”, *Journal of Nutrition*, 134, 2053S-2055S, 2004.
- ⁸⁴ Richena, M., “Efeitos de Xampu Cinza na fotoproteção dos cabelos brancos”, *Relatório final de Iniciação Científica*, Instituto de Química, Unicamp, 2005.
- ⁸⁵ Nogueira, A.C.S., Richena, M., Dicelio L.E., Joekes, ., "Photo yellowing of human hair", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 88, 119-125, 2007.
- ⁸⁶ Wolfram, L.J., “Human hair: a unique physicochemical composite”, *Journal of the American Academy of Dermatology*, 48, 6, S106-S114, 2003.
- ⁸⁷ Bell, F. I., Skinner, R., Tucker, I.M., Leray, Y., Lyons, T.E., Devine, K., Pudney, P., Oikawa, T., “Biophysical and mechanical response of keratinous fibres to changes in temperature and humidity”, *Journal of Cosmetic Science*, S19-S24, 2004.
- ⁸⁸ Shatkay A., Michaeli I., “Electron Paramagnetic Resonance Study of wool irradiated by ultraviolet and visible light”, *Radiation Research*, 43, 485, 1970.
- ⁸⁹ Dunlop J.I., Nicholls, C.H., “Electron Spin Resonance studies of ultraviolet irradiated keratin and related proteins”, *Photochemistry and Photobiology*, 4, 881, 1965.
- ⁹⁰ Neste; D.V., Tobin, D.J., “Hair cycle and hair pigmentation: dynamic interactions and changes associated with aging”, *Micron*, 35, 193-200, 2004
- ⁹¹ Swift, J. A., “Fundamentals of Human Hair Science”, Micelle Press, England, 1997.
- ⁹² Lennox F. G., King M. G., Leaver I. H., Ramsay G. C., Savige W. E., “Mechanism, Prevention and Correction of Wool Photo-Yellowing”, *Applied Polymer Symposium*, 18, 353, 1971.

- ⁹³ Lisboa, C. P., “Estudo comparativo da sorção de lipídeos em cabelos caucasiano e negroíde”, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, 2007.
- ⁹⁴ Takahashi, T., Nakamura, N., “A study of the photolightening mechanism of blond hair with visible and ultraviolet light”, *Journal of Cosmetic Science*, 55, 291-305, 2004.
- ⁹⁵ Takahashi, T., Nakamura, K., “A Study of the photolightening mechanism of red hair with visible and ultraviolet light: comparison with blond hair”, *Journal of Cosmetic Science*, 56, 47-56, 2005.
- ⁹⁶ Zviak, Ch. (Ed.), “The Science of Hair Care”, Marcel Dekker, New York, 1986.
- ⁹⁷ Margalida, A., Negro, J. J., Galván, I., “Melanin-based color variation in the Bearded Vulture suggests a thermoregulatory function”, *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A*, 149, 87-91, 2008.